9989

ZEITSCHRIFT

FÜR

PHYSIKALISCHE CHEMIE

STÖCHIOMETRIE UND VERWANDTSCHAFTSLEHRE

UNTER MITWIRKUNG

VON

S. ARRHENIUS IN STOCKHOLM, H. W. BAKHUIS ROOZEBOOM IN AMSTERDAM,
M. BERTHELOT IN PARIS, J. W. BRÜHL IN HEIDELBERG, H. LE CHATELIER IN PARIS,
A. HORSTMANN IN HEIDELBERG, H. LANDOLT IN BERLIN,
O. LEHMANN IN KARLSRUHE, D. MENDELEJEW UND N. MENSCHUTKIN IN ST. PETERSBURG,
W. NERNST IN BERLIN, A. A. NOYES IN BOSTON,
O. PETTERSSON IN STOCKHOLM, L. PFAUNDLER IN GRAZ, W. RAMSAY IN LONDON,
TH. W. RICHARDS IN CAMBRIDGE, R. SCHIFF IN PISA, W. SPRING IN LÜTTICH,
J. THOMSEN IN KOPENHAGEN, T. E. THORPE IN LONDON

SOWIE ANDERER FACHGENOSSEN

HERAUSGEGEBEN VON

WILH. OSTWALD UND **J. H. VAN 'T HOFF**

PROFESSOR A. D. UNIVERS. ZU LEIPZIG — PROFESSOR A. D. UNIVERS. ZU BERLIN

VIERUNDFÜNFZIGSTER BAND

MIT 9 TAFELN UND 159 FIGUREN IM TEXT

LEIPZIG

VERLAG VON WILHELM ENGELMANN

1906

Inhalt des vierundfünfzigsten Bandes.

Heft 1.

Ausgegeben am 22. Dezember 1905.

Seite

Arthur L. Day und E. T. Allen, Der Isomorphismus und die thermischen Eigenschaften der Feldspate. Mit 7 Tafeln und 23 Figuren im Text . 1

A. H. W. Aten, Untersuchungen über das System: Schwefel—Chlor. Mit 24 Figuren im Text 55

R. Hollmann, Über die Spaltung wasserhaltiger Mischkristalle. III. Mit 8 Figuren im Text 98

R. Sahmen, Über die Mischkristalle von Mangansulfat und Zinksulfat zwischen 0 und 39°. Mit 13 Figuren im Text 111

A. H. W. Aten, Bemerkungen über die Löslichkeit von $HgCl_2$ in Äthylacetat und Aceton. Mit 1 Figur im Text 121

Derselbe, Die Schmelz- und Entmischungserscheinungen beim System Methyljodid—Pyridin. Mit 2 Figuren im Text 124

Heft 2.

Ausgegeben am 3. Januar 1906.

P. Walden, Über organische Lösungs- und Ionisierungsmittel. II. Teil. Messungen der elektrischen Leitfähigkeit 129

P. Farup, Die Geschwindigkeit der elektrolytischen Reduktion von Azobenzol. Mit 7 Figuren im Text 231

Referate

Benedicks, C., Über die Atomvolumina der seltenen Erden und deren Bedeutung für das periodische System 252

Cox, A. J., Über basische Quecksilbersalze 254

Groschuff, E., Saure Nitrate 253

Gürtler, W., Über Entglasung 256

Derselbe, Über die Schmelzpunkte der Mischungen der alkalischen Erden mit Borsäureanhydrid 256

Hulett, G. A., u. L. H. Duschak, Chlor in dem mittels Baryumchlorid niedergeschlagenen Baryumsulfat 255

Rosenheim, A., u. H. Aron, Über einige Komplexsalze des vierwertigen Zinns 252

Derselbe u. P. Müller, Über Ferriacetonverbindungen 253

Tammann, G., Einfluss des Druckes auf den Schmelzpunkt des Zinns und des Wismuts . . 253

Thomsen, J., Über die Verbrennungswärme organischer Verbindungen 254

Wolff, F. A., Normalelemente 252

Heft 3.

Ausgegeben am 23. Januar 1906.

Alexander Smith u. *Willis B. Holmes*, Über den amorphen Schwefel. III. Über das Wesen des amorphen Schwefels und die Einflüsse fremder Körper auf die Vorgänge bei der Unterkühlung geschmolzenen Schwefels. (Mit 2 Figuren im Text.) 257

Robert Ludwig Mond u. *Meyer Wildermann*, Über einen neuen verbesserten Chronographen. (Mit 4 Figuren im Text und Tafel VIII.) 294

Herman Weisz, Solarisation in Bromsilberschichten. (Mit einer Figur im Text und Tafel IX.) 305

F. Dreyer u. *Th. Rotarski*, Einige Konstanten des *p*-Azophenetols. (Mit 6 Figuren im Text.) 353

157484

Seite
H. P. Barendrecht, Enzymwirkung. II. (Mit 2 Figuren im Text.) 367
Bericht des Internationalen Atomgewichts-Ausschusses. 1906. 376

Referate.

Bodländer, G., u. W. Eberlein, Über einige komplexe Silbersalze 383
Weinland, R. F., u. A. Koch, Über die aus dem grünen Chromchlorid- (-bromid-) hydrat durch Silbersalze fällbaren Chlormengen 384

Heft 4.

Ausgegeben am 30. Januar 1906.

Hermann Grossmann u. *Leo Wieneke*, Über den Einfluss der Temperatur und der Konzentration auf das spezifische Drehungsvermögen optisch-aktiver Körper. (Erste Mitteilung.) (Mit 4 Figuren im Text.) 385
W. Jaeger u. *H. von Steinwehr*, Bemerkung zu einer Veröffentlichung der Herren Th. W. Richards, L. J. Henderson und G. S. Forbes über die Elimination von thermometrischer Nachwirkung usw. in der Kalorimetrie 428
Julius Tafel u. *Bruno Emmert*, Zur Kenntnis der elektrolytischen Reduktion des Succinimids. (Mit 8 Figuren im Text.) 433
N. Schiller, Die Bedeutung der Unstetigkeit der ersten Derivierten des Druckes nach der Temperatur bei der Feststellung der Phasenregel 451
Derselbe, Einige Bemerkungen über das gegenseitige Verhalten des aufgelösten Stoffes und des entsprechenden Lösungsmittels. (Mit 2 Figuren im Text.) 455
William Bray, Beiträge zur Kenntnis der Halogensauerstoffverbindungen. I. und II. 463
A. Smits, Über die verborgenen Gleichgewichte in den p-x-Durchschnitten eines binären Systems, die durch das Auftreten fester Stoffe verursacht werden. (Mit 10 Figuren im Text.) 498

Referate.

Abegg, R., Die Valenz und das periodische System, Versuch einer Theorie der Molekularverbindungen 510
Beketoff, N., Über den durch Schmelzen verursachten gegenseitigen Austausch bei Halogensalzgemischen 512
Gürtler, W., Über die Grenzen der Mischbarkeit von Borsäureanhydrid und Boraten im Schmelzfluss 510

Heft 5.

Ausgegeben am 18. Februar 1906.

A. Smits, Beitrag zur Kenntnis der P—x- und P—T-Linien für den Fall, dass zwei Stoffe eine Verbindung eingehen, welche in der Flüssigkeits- und Gasphase dissociiert. (Mit 10 Figuren im Text.) 513
Harald Lundén, Über amphotere Elektrolyte. (Mit einer Figur im Text.) . 532
William Bray, Beiträge zur Kenntnis der Halogensauerstoffverbindungen. Abhandlung III. Zur Kenntnis des Chlordioxyds. (Mit einer Figur im Text.) 569
W. Reinders, Das chemische Gleichgewicht zwischen Silberamalgamen und einer Lösung von Silber- und Quecksilbernitrat. (Mit 3 Figuren im Text.) 609

Referate.

Baur, Emil, Neue Versuche über die Sauerstoffabsorption alkalischer Cerolösungen 631
Biltz, Wilhelm, Über die blaue Adsorptionsverbindung von basischem Lanthanacetat und Jod. 632

Seite

Derselbe, Beiträge zur Theorie des Färbevorganges. 1. Mitteilung: Über das Verhalten einiger anorganischer Kolloide zur Faser 635
Derselbe, Über die Einwirkung arseniger Säure auf frisch gefälltes Eisenhydroxyd 638
Bodenstein, Max, Bemerkungen zu der Abhandlung der Herren Stock und Guttmann über die katalytische Zersetzung des Antimonwasserstoffs 635
Bredig, P., u. M. Fortner, Palladiumkatalyse des Wasserstoffsuperoxyds 633
Bredig, G., u. G. v. Schukowsky, Prüfung der Natur der flüssigen Kristalle mittels elektrischer Kataphorese 638
Brühl, J. W., u. H. Schröder, Physikochemische Untersuchungen der Kampfocarbonsäure, ihrer Salze, Ester und Estersalze. I 636
Dieselben, Physikochemische Untersuchungen der Kampfocarbonsäure, ihrer Salze, Ester und Estersalze. II 640
Coehn, Alfred, Über das elektrochemische Verhalten des Radiums 633
Engler, C., Über Aktivierung des Sauerstoffs. IX. Mitteilung: Ein weiterer Beitrag zur Autoxydation der Cerosalze 631
Derselbe. X. Mitteilung: Ein letzter Beitrag zur Autoxydation der Cerosalze 631
Euler, Hans, Über Komplexbildung I 635
Derselbe, Über Komplexbildung. II. Pyridinkomplexe 637
Goldstein, E., Über Sauerstoffentziehung durch Platin 640
Gomberg, M., u. L. H. Cone, Über Triphenylmethyl 636
Gossner, B., Kaliumsulfat, Natriumsulfat, Glaserit 628
Derselbe, $KHSO_4-(NH_4)HSO_4$, ein isotrimorphes Salzpaar 628
Grossmann, H., u. H. Pötter, Über den Einfluss der Temperatur auf das spezifische Drehungsvermögen stark optisch aktiver Verbindungen 631
Groschuff, E., Saure Nitrate. Studien über die Löslichkeit der Salze. XIII. 640
Henrich, Ferd., Über die Konstitution der Orsellinsäure 635
Hollmann, R., Über die Doppelsalze isomorpher Salzpaare 630
Jannasch, P., Analyse des Lorandits von Allchar 629
Jacquerod, Adrien, u. Eugène Wassmer, Über den Siedepunkt des Naphtalins, des Diphenyls und des Benzophenons unter verschiedenem Druck und dessen Bestimmung mit Hilfe des Wasserstoffthermometers 637
Kohlschütter, Volkmar, Über komplexe Kupferverbindungen 634
Derselbe u. M. Kutscheroff, Zur Kenntnis der Metallnitrosoverbindungen 637
Köthner, P., u. E. Aeuer, Über das Atomgewicht des Jods 637
Markwald, W., Beiträge zur Kenntnis des Radiums 632
Melczer, O., Daten zur Symmetrie des Aragonits 629
Miers, H. A., Untersuchung über die Variation der an Kristallen beobachteten Winkel, speziell von Kali- und Ammoniakalaun 628
Moissan, Henri, u. F. Siemens, Über die Löslichkeit des Siliciums im Zink und im Blei . 636
Dieselben, Über die Löslichkeit des Siliciums im Silber und über eine kristallisierte, in Flussäure lösliche Modifikation von Silicium 637
Müller, Arthur, Über Suspensionen in Medien von hoher innerer Reibung 631
Naumann, Alex., Reaktionen von Salzen in nichtwässerigen Lösungen 639
Derselbe, Reaktionen von Salzen in nichtwässerigen Lösungen 639
Paal, C., u. Conrad Amberger, Über kolloidale Metalle der Platingruppe I 632
Derselbe u. Franz Voss, Über kolloidale Silbersalze 640
Przibram, H., Formregeneration verletzter Kristalle 629
Rimbach, E., Über Löslichkeit und Zersetzlichkeit von Doppelsalzen in Wasser. III. Mitteilung. 640
Ruff, Otto, u. Wilhelm Plato, Über die Darstellung und die physikalische Beschaffenheit einiger neuer Fluorverbindungen 632
Schenck, Rudolf, u. E. Buck, Über das Molekulargewicht des festen Phosphorwasserstoffs . 634
Derselbe u. E. Ellenberger, Über eine Methode zum Nachweis der Tautomerie an flüssigen Substanzen 638
Derselbe u. J. Litzendorff, Über die Spaltung des Dijodacetylens 639
Schüller, A., Zur Kenntnis der Natriumamalgame 628
Smith, G. F. Herbert, Über die Vorzüge der gnomonischen Projektion und über ihre Anwendung beim Kristallzeichnen 629
Sommerfeldt, E., Zur Unterscheidung von Doppelsalzen und Mischkristallen 630
Derselbe, Ein für mineralogische Untersuchungen bei hohen Temperaturen geeignetes Mikroskop. 631
Stock, Alfred, u. Oskar Guttmann, Über den Antimonwasserstoff und das gelbe Antimon. 633

Seite

Dieselben, Die Zersetzung des Antimonwasserstoffs als Beispiel einer heterogenen katalytischen Reaktion 633
Dieselben, Über die Zersetzung des Antimonwasserstoffs 636
Stöckl, K., Das Fedorowsche Universalgoniometer in der Konstruktion von Fuess und Anwendung dieses Instruments zur mechanischen Auflösung sphärischer Dreiecke 629
Tschermak, G., Einheitliche Ableitung der Kristallisations- und Zwillingsgesetze 630
Tutton, A. E. H., Das Elasmometer, ein neuer Interferenzelastizitätsapparat 630
Vanino, L., u. F. Hartl, Über neue Bildungsweisen kolloidaler Lösungen und das Verhalten derselben gegen Baryumsulfat 639
Walther, Gustav, Eine Modifikation des neuen Beckmannschen Siedeapparats für Heizung mit strömendem Dampf 631

Heft 6.

Ausgegeben am 13. März 1906.

O. Sackur, Die anodische Auflösung von Wasserstoff und seine Passivität. (Mit 6 Figuren im Text.) 641
E. H. Büchner, Flüssige Kohlensäure als Lösungsmittel. (Mit 11 Figuren im Text.) 665
M. Centnerszwer u. *M. Zoppi*, Über kritische Temperaturen der Lösungen. II. Die Regel von Straus und Pawlewski. (Mit 6 Figuren im Text.) . . . 689
Leo Löwenstein, Dampfdichtebestimmungen nach der Victor Meyer-Nernstschen Methode. (Mit einer Figur im Text) 707
Derselbe, Eine neue Methode zur Untersuchung von Gasgleichgewichten bei hohen Temperaturen. (Mit 2 Figuren im Text.) 715
G. Galeotti, Gilt die Phasenregel auch für Kolloide? 727
William Bray, Beiträge zur Kenntnis der Halogensauerstoffverbindungen. Abhandlung IV. Die Reaktion zwischen Chlordioxyd und Jodion . . . 731
J. J. van Laar, Über das anomale Verhalten von Löslichkeitskurven, in bezug auf Hydratbildung in der flüssigen Lösung. (Mit einer Figur im Text.) 750

Referate.

Behn, U., u. F. Kiebitz, Bestimmung der Dielektrizitätskonstante von Eis in flüssiger Luft mit schnellen Schwingungen nach Drude 761
Bestelmeyer, A., u. S. Valentiner, Über die Dichte des Stickstoffs und deren Abhängigkeit vom Druck bei der Temperatur der flüssigen Luft 762
Grossmann, H., u. P. von der Forst, Die Doppelcyanide des Quecksilbers 759
Grunmach, Leo, Experimentelle Bestimmung der Oberflächenspannung und des Molekulargewichts von verflüssigtem Stickstoffoxydul 762
Hall, Edwin H., van der Waals' *a* in Alkohol und Äther 760
Hechler, W., Fluidität und Leitfähigkeit einiger konzentrierter wässeriger Salzlösungen unter 0° 761
Herz, W., u. Herbert Fischer, Über die Verteilung löslicher Stoffe zwischen Wasser und Amylalkohol 761
Heydweiller, Adolf, Über die Villarisehe Wirkung beim Nickel 762
Honda, K., u. S. Shimizu, Über die Existenz des Villarischen kritischen Punktes beim Nickel 762
Dieselben, Über den Villarischen kritischen Punkt beim Nickel 762
Korn, A., u. E. Strauss, Über eine Beziehung zwischen dem Lösungsdruck und der Ionisationswärme der Metalle 760
Laar, J. J. van, Über die spezifische Wärme im flüssigen Zustande bei niedrigen Temperaturen 760
Naumann, A., Reaktionen von Salzen in nichtwässerigen Lösungen 759
Valentiner, Siegfried, Über die Abhängigkeit des Verhältnisses c_p/c_v der spezifischen Wärmen des Stickstoffs vom Druck bei der Temperatur der flüssigen Luft 761
Waals, J. D. van der, Die Veränderung der Grösse *b* der Zustandsgleichung als Quasiverkleinerung des Moleküls 761
Wachsmuth, R., Akustische Bestimmung der Dichte von Gasen und Dämpfen 760

Der Isomorphismus und die thermischen Eigenschaften der Feldspate[1]).

Von

Arthur L. Day und E. T. Allen.

(Mit 7 Tafeln und 23 Figuren im Text.)

Die Untersuchung, über die hier berichtet wird, ist das erste Kapitel eines noch umfassendern Planes, der das Studium der gesteinbildenden Mineralien bei höhern Temperaturen zum Gegenstand hat. Es ist dies keineswegs ein neuer Plan, wenigstens in seinen breitern Umrissen nicht. Herr Clarence King und Dr. George F. Becker wünschten schon, die Beziehungen zwischen Mineralien von der experimentellen Seite aus zu erforschen, was in den frühesten Berichten der U. S. Geological Survey niedergelegt ist, und viele von den bemerkenswerten grundlegenden Arbeiten von Prof. Carl Barus waren zur Förderung eines sorgfältig vorbereiteten Untersuchungschemas nach dieser Richtung unternommen worden. Indes ist die Angelegenheit in der Zwischenzeit nur wenig gefördert worden. Die gegenwärtige Erneuerung der Anstrengungen nach dieser Richtung ist wieder auf Dr. Becker zurückzuführen und durfte sich seiner grossen Erfahrung und begeisterten und wirksamen Mitarbeit durchaus erfreuen.

Im Oktober 1900 wurde einer der Autoren aus der Reichsanstalt dazu berufen, ein Laboratorium in der Geological Survey einzurichten, in welchem die exakten Methoden und Messungen der modernen Physik und physikalischen Chemie auf die Mineralien angewendet werden sollten. Der letzte Zweck war ein geologischer: es sollte eine bessere tatsächliche Grundlage für die Diskussion der grössern Probleme der Geologie geliefert werden; aber es schien auch höchst wahrscheinlich, dass eine quantitative Untersuchung der thermischen Erscheinungen in dieser Klasse von Stoffen neue Beziehungen von wirklichem Interesse und beträchtlichem theoretischem Werte darbieten würde. Diese Folgerung

[1]) Deutsch von E. Brauer.

ist in glücklicher Weise ganz neuerdings durch die Veröffentlichung einer ausgedehnten Abhandlung über Schmelzen und Kristallisation von Tammann[1]) verwirklicht worden; in dieser entwickelt er einige sehr interessante Überlegungen über die Gleichgewichtsbedingungen für Stoffe über und unter der Schmelztemperatur bei verschiedenen Drucken. Das Verhalten kristallinischer Mineralien, welche bei Temperaturen schmelzen, die beträchtlich höher waren als die, über die er verfügte, bieten besonders vorteilhafte Gelegenheiten dar, die Gültigkeit seiner Folgerungen zu prüfen und des weitern zur Kenntnis dieser höchst wichtigen Zustandsänderung der Stoffe beizutragen.

Das Temperaturmass, welches jetzt allgemein als Norm angenommen ist, ist die Ausdehnung des Wasserstoffgases zwischen dem Schmelzpunkt des Eises und dem normalen Siedepunkt des Wassers, geteilt in 100 gleiche Inkremente oder Grade. Temperaturen über diesem Punkte sind durch Fortführung der Ausdehnung von Wasserstoff oder Stickstoff[2]) in denselben Einheiten bestimmt worden, soweit man über genügend dicht haltende Gefässe für das sich ausdehnende Gas verfügte. Solche Bestimmungen sind dann unveränderlich und dem allgemeinen Gebrauche zugänglich gemacht worden durch die Aufstellung von festen Punkten, z. B. wie die Schmelztemperaturen leicht erhältlicher reiner Metalle, in passenden Intervallen. Über 1150° sind keine sichern Gasmessungen gemacht worden, und wir besitzen daher dort keine Normalskala. Für höhere Temperaturen ist es üblich, eine geeignete Erscheinung, die bis zu der gewünschten Temperatur hinauf messbar ist, auszuwählen, sie mit der Gasskala, soweit als diese reicht, zu vergleichen und sie dann fortzusetzen auf Grund der Annahme, dass das Gesetz ihres scheinbaren Anstieges unter 1150° auch oberhalb jenes Punktes gelten wird. Auf diese Weise erhalten wir Grade, die, wenn nicht identisch mit den Graden der Gasskala, sich ihnen sehr nahe anschliessen und, wenn nötig, eine kleine Korrektion erhalten können, wenn einmal die Gasskala erweitert oder durch eine andere ersetzt wird.

Die Anwendung messbarer hoher Drucke bei den höhern Temperaturen ist noch niemals erfolgreich ausgebildet worden, und bis etwas nach dieser Richtung getan werden kann, müssen unsere Kenntnisse von den gesteinsbildenden Mineralien und in Wahrheit auch alle Verallgemeinerungen mit Bezug auf das Gleichgewicht zwischen den Form-

[1]) Kristallisieren und Schmelzen. Leipzig 1903.

[2]) Bis 600°: Chappuis und Harker, Travaux et mémoires du bureau international des poids et mesures **12**, 1—89 (1902). Bis 1150°: Holborn und Day, Drud. Ann. **2**, 505 (1900).

arten, welche für mässige Temperaturen aufgestellt worden sind, als mehr oder weniger tastend und einer möglichen Revision unterworfen angesehen werden. Wir sind gewöhnt, sowohl in der Geologie wie in der Physik, mit weit mehr Zutrauen, als das wissenschaftliche Experiment rechtfertigt, anzunehmen, dass für gewöhnliche Temperaturen und Drucke aufgestellte Beziehungen relativ auch für höhere Temperaturen und Drucke gelten werden. Das Experimentieren unter extremen Bedingungen ist langsam und technisch schwierig, und daher ist es nicht seltsam, dass einfache Beziehungen, welche innerhalb leicht zugänglichen Bedingungen verifizierbar sind, die Würde von Naturgesetzen erlangen, ohne eine genügende Untersuchung auch unter weniger zugänglichen Bedingungen.

Allgemeiner Plan.

Unser Plan beim Eintritt in das Gebiet war, das thermische Verhalten einiger der einfachsten gesteinsbildenden Mineralien mit Hilfe einer vertrauenswürdigen Methode zu untersuchen, dann die Gleichgewichtsbedingungen für einfache Kombinationen derselben festzustellen, und auf diese Weise eine sichere Grundlage für das Studium der Gesteinsbildung oder Differenzierung aus dem Magma zu erhalten. Wenn wir eventuell imstande wären, den Druck mit der Temperatur in beträchtlichem Umfange zu variieren, würde unsere Kenntnis von den gesteinbildenden Mineralien uns genügend in den Stand setzen, viele erdbildenden Prozesse mit Hilfe der quantitativen physikalisch-chemischen Reaktionen des Laboratoriums zu klassifizieren.

Beziehung zur geologischen Forschung.

Die Beziehung, welche dieser Plan zur geologischen Forschung hat, kann vielleicht folgendermassen ausgedrückt werden. Die Geologie ist wesentlich ein Studium von natürlichen Enderscheinungen, von vollendeten Reaktionen, mit einer aber nur sehr unvollkommenen Aufzeichnung der frühern Zwischenstufen in den erdumwälzenden Prozessen. Die Aufzeichnungen der glänzenden Laboratoriumsversuche zur Gesteinsynthese, die bisher angestellt wurden, haben denselben Charakter. Das schliessliche Produkt ist sorgfältig untersucht worden, aber die Temperaturen, bei welchen sich unterschiedene Mineralien aus dem künstlichen Magma abschieden, und die Bedingungen des Gleichgewichts vor und nach solcher Trennung, sind nicht bestimmt worden. In der Tat gibt es ausser einer begrenzten Anzahl von Schmelzpunktsbestimmungen natürlicher Mineralien keine genauen thermischen Messungen an Mineralien oder verkühlenden Magmen, und gerade nach dieser

Richtung muss ein Anfang gemacht werden. Die Temperaturen von Mineralreaktionen unter atmosphärischem Drucke liegen fast alle innerhalb eines Gebietes, das mit schon bestehenden Laboratoriumsapparaten und Methoden untersucht werden kann.

Vorhandene Methoden.

Weiterhin erscheinen die Methoden, welche zur Bestimmung dieser Mineralschmelzpunkte benutzt worden sind, den Autoren ernsthaften Einwänden sowohl im Prinzip wie auch in der Anwendung unterworfen. Sie beruhen, fast ohne Ausnahme, auf dem persönlichen Urteil des Beobachters und nicht auf der wirklichen Messung einer physikalischen Konstanten. Aus diesem Grunde und vielleicht hier mehr als anderswo stimmen die von verschiedenen Beobachtern für dasselbe Material aus derselben Quelle erhaltenen Resultate auch innerhalb beträchtlich weiterer Grenzen nicht überein, als blossen Verunreinigungen der Probestücke zugeschrieben werden kann. Einige bekannte Beispiele werden dies am besten zeigen. Unter den Bestimmungen von Mineralschmelzpunkten haben zwei allgemeinere Geltung vor den andern erhalten: die von Joly[1]) und die von Doelter[2]). Die Schmelzpunkte, welche sie für einige typische Feldspate fanden, sind folgende:

	Meldometermessungen		Thermoelektr. Messungen	
			Gasofen	elektr. Ofen
	Joly 1891	*Cusack* 1896	*Doelter* 1901	*Doelter* 1902
Mikroklin	1175°	1169°	1155°	1155°
Albit	1175°	1172°	1103°	1110°
Oligoklas	1220°		1110°	1120°
Labradorit	1230°	1235°	1119°	1125°
Anorthit			1110°	1132°

Die Zahlen lehren übereinstimmend höhere Schmelzpunkte nach dem Kalk-Ende der Reihe hin, aber die Bestimmungen zwischen entsprechenden Schmelzpunkten der zwei Methoden ist grösser als die beobachteten Unterschiede zwischen den verschiedenen Feldspaten.

Plan im einzelnen.

Schmelzpunkte von reinen Mineralien sind, wenigstens im Prinzipe, nicht verschieden von den Schmelzpunkten anderer chemischer Verbindungen oder von Metallen. Sie treten bei weniger zugänglichen Temperaturen auf und enthalten einige komplizierende Erscheinungen,

[1]) Joly, Proc. Roy. Irish Acad. **3** (2), p. 38 (1891). — R. Cusack, Proc. Roy. Irish Acad. **3** (4), p. 399 (1896).

[2]) C. Doelter, Tschermak, Miner. und petr. Mittlgn. **20**, 210 (1901); **21**, 23 (1902); **22**, 297 (1903).

wie wir gleich sehen werden, aber die Zustandsänderung eines festen kristallinischen Minerals in ein flüssiges muss natürlich durch eine Wärmeabsorption definiert sein. Ob das Aussehen der Mineralprobe im Ofen ein sicheres Kennzeichen liefern wird, mit dessen Hilfe diese Absorption festzustellen ist, wird erfahrungsgemäss für verschiedene Stoffe verschieden sein. Fast alle Beobachter haben die Tatsache berichtet, dass viele Stoffe dieser Art nach dem Schmelzen sehr zähe bleiben, und dass der Übergang im Aussehen des Materials nicht gut zum Ausdruck kommt.

Wir entwarfen daher einen Apparat[1]), der so empfindlich wie möglich für Wärmeänderungen über ein grosses Temperaturgebiet sein sollte, und gingen dann daran, das thermische Verhalten einfacher Mineralien, natürlicher oder künstlich dargestellter, beim allmählichen Erwärmen oder Abkühlen zu untersuchen. Änderungen der Kristallform (Umwandlungen) oder des Zustandes (Schmelzen und Erstarren) müssen mit einer mehr oder weniger scharf ausgeprägten Absorption oder Entwicklung von Wärme verknüpft sein und sich in einer stetigen Kurve als Unterbrechung darstellen genau in derselben Weise, wie bei der Bestimmung der Schmelzpunkte von Metallen oder wie bei den Eigentümlichkeiten von beliebigen wohlbekannten chemischen Verbindungen bei niedrigen Temperaturen.

Die Thermoelemente, die zu dieser Arbeit benutzt wurden, waren unmittelbar mit dem Gasthermometer in der Reichsanstalt verglichen und nach dem Einbau mit Hilfe von Fixpunkten kalibriert worden. Die Fehlersumme dieser pyrometrischen Einrichtung betrug weniger als 1^0 über das ganze Gebiet von $250-1150^0$. Es mag daran erinnert werden, dass 1^0 ungefähr die Genauigkeit des Normalgasthermometers bei 1000^0 beträgt. Für die Zwecke dieser Untersuchungen war es möglich, Thermopaare von vorteilhafterer Form zu benutzen, als die schwerfällig isolierten Elemente beim Arbeiten mit Metallen gewöhnlich haben (Fig. 1).

Aus der Abbildung des isolierten Elementes kann ersehen werden[2]), dass die heisse Lötstelle vor der schmelzenden Beschickung durch einen Mantel aus Platiniridium (0·1 mm dick) und durch ein Schutzrohr aus widerstandsfähigem Berliner (Marquardt) Porzellan (1·5 mm dick) geschützt war. Gleich zu Anfang unserer Experimente mit Mineralsilikaten wurden wir gewahr, dass die Wärmeleitfähigkeit dieser Stoffe sehr viel schlechter war als im entsprechenden Falle mit Metallbeschickungen.

[1]) Eine ausführliche Beschreibung dieses Apparates findet sich bei Day and Allen, Physik. Rev. **19**, 177 (1904).

[2]) Der Mantel aus Platiniridium ist in der Figur wegen zu starker Verkleinerung nicht zu erkennen; er reicht bis etwa zur Hälfte des Isolationsrohres. D. Übersetzer.

Ferner war die Mineralbeschickung, welche der Ofen fassen konnte, nur ein Viertel bis ein Drittel so gross als die Metallbeschickungen bei der Kalibrierung wegen des grossen Unterschieds in den spezifischen Gewichten und des begrenzten Raumes, der auf nahezu gleichförmige Temperatur erhitzt werden konnte. Aus diesen Gründen würden die Zustandsänderungen sich in den Erwärmungs- und Abkühlungskurven weniger scharf ausprägen als Schmelzpunkte von Metallen, und es war zu befürchten, dass die Ablesungen des geschützten Elementes sich als zu hoch oder zu niedrig erweisen würden infolge der Unfähigkeit, die Temperatur der umgebenden Masse sofort anzunehmen. Um dieser möglichen Fehlerquelle nachzugehen und abzuhelfen, wurde die Form des Thermoelementes gewählt, wie sie in Fig. 2 dargestellt wird. Sie läuft in

Fig. 1.
Thermoelement (gewöhnlicher Form) in der Versuchsstellung.

Fig. 2.
Neue Form des Thermoelements.

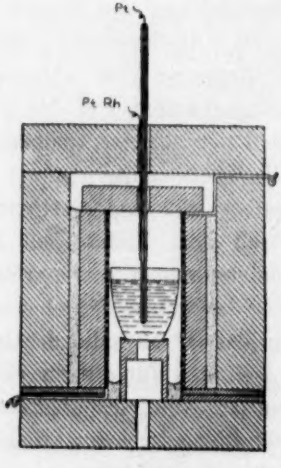


Fig. 3.
Der Ofen, mit Thermoelement und Füllung.

Wirklichkeit auf nichts anderes hinaus als die gewöhnliche Form eines Platin-Platinrhodiumelementes, bei welchem der Platindraht von dem andern durch ein sehr dünnes Porzellanrohr (Marquardt) isoliert ist, und der Platinrhodiumdraht sich ausbreitet und dieses Rohr wie eine Kappe umschliesst, und zwar an dem Teil, welcher in die Beschickung eintaucht. Die heisse Lötstelle *a* ist dann die unterste Stelle der Kappe, wo der Platindraht aus seinem Isolierrohr hervorragt und mit der Innenseite des Platinrhodiumhütchens verschmolzen ist.

Diese Form ist dann geeignet, wenn ein ungeschütztes Element notwendig oder wünschenswert ist. Wenn die Drähte eines gewöhnlichen Elementes ohne Schutz eingebettet werden, sind sie zerbrechlich und der Abnutzung ausgesetzt, da nach den Messungen die Mineralbeschickung aus den Tiegeln herausgebrochen oder -gebohrt werden muss, und anderseits können sie nicht verstärkt werden, ohne dass infolge des Betrages an Wärme, die von der Lötstelle weggeführt wird, ein grösserer Fehler entsteht als der ist, den man vermeiden will.

Der in Aussicht genommene Ofen unterschied sich nur wenig von dem, der für Schmelzpunktsbestimmungen in der Reichsanstalt benutzt wird. Bei der Ausführung wurden zwei wichtige Änderungen angebracht, um die höhern Temperaturen der Gesteinsschmelzpunkte erreichen zu können. Ein widerstandsfähiges und besser isolierendes Material wurde an den heissern Stellen an Stelle des gebrannten Tons angewandt, und die Spule wurde auf die Innenseite der offenen Röhre gewickelt anstatt auf die Aussenseite. Der letztere Umstand erforderte ein wenig experimentellen Scharfsinn und einige Geschicklichkeit beim Wickeln, aber der Gewinn an Stromersparnis und an Geschwindigkeit, mit welcher Änderungen bewirkt oder konstante Bedingungen hergestellt werden konnten, wog die Mehrarbeit bei der Herstellung mehr als auf.

Eine Abbildung des Ofens im Längsschnitt ist in Fig. 3 wiedergegeben. Er konnte für jede Temperatur bis zu 1600° ohne irgendwelche Schwierigkeit oder besondere Vorsichtsmassregeln benutzt und so reguliert werden, dass die Temperatur an jedem besondern Punkt für eine lange Zeitdauer konstant blieb.

Die Heizspule, die von Heraeus bezogen worden war, bestand aus Platiniridiumdraht (90 Teile *Pt*, 10 Teile *Ir*) von 1·5 mm Durchmesser und erforderte etwa 3000 Watt für eine konstante Temperatur von 1600°. Der Ofen wurde zeitweilig an eine 110 Volt-Hauptstromleitung angeschlossen, aber genau konstante Temperaturen konnten nicht ohne eine Pufferbatterie erhalten werden.

Die elektrische Isolierung in diesen Öfen war so vollkommen, dass das Öffnen oder Umkehren des Heizstromes bei den höchsten Temperaturen keinen Ausschlag in dem Galvanometer hervorrief, mit dem das Thermoelement verbunden war, obgleich die Empfindlichkeit des Systems so gross war, dass ein Übergang des Heizstromes in das Thermoelement im Betrage bis zu einem einzigen Mikrovolt (entsprechend weniger als 0·1°) bei 1600° einen Ausschlag von etwa 20 Teilstrichen an der Skala hervorgerufen hätte.

Mit dem hier beschriebenen Apparate waren die Autoren imstande, nach Belieben über jede Ofentemperatur bis zu 1600° zu verfügen, sie schnell und mit grosser Genauigkeit einzuregulieren oder sie für längere Zeit konstant zu halten. Es konnte auch leicht eingerichtet werden, nach Wunsch eine oxydierende oder reduzierende Atmosphäre einzuführen.

Erste Gruppe der untersuchten Mineralien.

Die besondere Gruppe von Mineralien, die für die erste Untersuchung ausgewählt wurden, waren die Reihe der Natron-Kalkfeldspate und der Orthoklas (Mikroklin). Die Gründe für diese Wahl können leicht eingesehen werden. Abgesehen davon, dass sie zusammen die wichtigste Gruppe der gesteinbildenden Mineralien sind, haben sie auch ein ungewöhnliches Interesse auf sich gelenkt durch Tschermaks Theorie, welche besagt, dass diese Feldspate eine einfache Beziehung zueinander haben, dass sie, mit Ausnahme des Orthoklas natürlich, tatsächlich bloss isomorphe Mischungen von Albit und Anorthit sind. Diese Hypothese hat den Anlass zu einem wichtigen und ausgedehnten Studium derselben sowohl in optischer wie in thermischer Beziehung gegeben.

Eine vollständige Übersicht über die Literatur der Feldspate zu geben, kann hier nicht versucht werden. Obgleich die Meinungen noch etwas geteilt sind[1]), so darf man doch sagen, dass die optischen Untersuchungen nicht endgültig ausgereicht haben den Isomorphismus der Albit-Anorthitgruppe zu bestätigen oder zu verwerfen, und dass es ein wenig ungewiss ist, ob ein bindender Schluss auf optischem Wege allein erreicht werden kann. Die Untersuchung vom thermischen Standpunkte aus ist noch weniger befriedigend gewesen, wegen der angewandten subjektiven Methoden, die schon erwähnt wurden, obgleich die berichteten Resultate mit bemerkenswerter Einmütigkeit zeigen, dass der Schmelzpunkt des Anorthits über dem des Albits liegt, und dass die zwischenliegenden Feldspate wahrscheinlich zwischen die beiden fallen[2]). Abgesehen von diesem Schluss ist das grosse Versuchsmaterial mehr oder weniger widerspruchsvoll und oft strittig.

---

[1]) Fouqué et Lévy, Synthèse des Minéraux et des Roches, p. 145 (1882). — C. Viola, Tschermaks Miner. und Petr. Mitt. **20**, 199 (1901). — Lane, Journ. Geol. **12** (2), 83 (1904). — J. H. L. Vogt, Die Silikatschmelzlösungen. Christiania 1903.

[2]) J. H. C. Vogt, loc. cit. 154 gibt die Anschauung wieder, dass die Natron-Kalk-Feldspate unter Typus III von Roozebooms Typen der isomorphen Reihen fallen, mit einem Minimum zwischen Anorthit und Albit (vgl. S. 32 im folgenden).

Orthoklas (Vorläufiges).

Unsere Messungen begannen einigermassen unglücklich mit natürlichem Orthoklas (Mikroklin) von Mitchell Co., North Carolina, von dem eine Menge uns von dem U. S. National Museum zur Verfügung gestellt worden war. Das Material wurde gepulvert, so dass es leicht durch ein Hundertmaschensieb ging, und in 100 oder 125 ccm fassende Platintiegel gegeben, manchmal offen und manchmal zugedeckt, in Beschickungen von 100 bis 150 g. Diese Beschickungen wurden im elektrischen Ofen langsam von 600 auf über 1400° erhitzt; es wurde aber, obgleich der thermische Apparat genügend empfindlich war, um eine Unstetigkeit von $^1/_{10}$° mit Sicherheit erkennen zu lassen, nicht die leiseste Spur einer Aufnahme oder Abgabe von Wärme gefunden. Zu Anfang des Erhitzens war die Beschickung ein trockenes kristallinisches Pulver, in welches von Zeit zu Zeit mit einem dicken Platindraht hineingestochen wurde, um während des zunehmenden Heizens über seinen Zustand etwas zu erfahren. Bei ungefähr 1000° Grad wurden Spuren einer Sinterung bemerkbar, bei 1075° hatte sich ein fester Kuchen gebildet, der dem Draht widerstand, bei 1150° war dieser Kuchen genügend erweicht, fortgesetztem Drucke nachzugeben, und bei 1130° war er eine zähe Flüssigkeit geworden, welche mit dem Draht in glasige, meist opake Fäden ausgezogen werden konnte. Unter dem Mikroskope zeigte sich, dass die Opazität von feinen eingeschlossenen Bläschen herrührte, während das Material selber völlig durchsichtig klar war. Die Abkühlung verlief gleicherweise erfolglos: die Glasmasse erstarrte allmählich, ohne wieder zu kristallisieren und ohne Spur von thermischer Erscheinung. Häufige Wiederholungen mit neuen Beschickungen und veränderten Bedingungen fügten unserer Kenntnis der Schmelztemperatur nichts Neues hinzu, und die Sache begann sehr wenig versprechend auszusehen.

Wir erhitzten auch Beschickungen aus dem erhaltenen Glas, welches bald gepulvert, bald als Kuchen, wie er beim Abkühlen erhalten wurde, eingebracht wurde. Aber ausser der Beobachtung, dass das Glaspulver früher (bei 950°) zu sintern begann, traten keine neuen Erscheinungen[1]) auf.

Dann versuchten wir, durch verschiedene Mittel den geschmolzenen Orthoklas wieder kristallisieren zu lassen. Wir mischten das kristallinische Pulver mit dem Glas, wir wandten aufeinanderfolgende scharfe Erschütterungen (mit Hilfe eines elektrischen Hammers) auf die verkühlende Flüssigkeit einige Stunden lang an, wir variierten das Ab-

[1]) Diese Sintertemperaturen variierten innerhalb beträchtlicher Grenzen mit der Feinheit des Materials und tragen daher nur in sehr roher Weise zur Definierung des Zustandes der Beschickungen bei.

kühlungsverhältnis und versuchten sogar ein rasches Schwanken zwischen 800 und 1300°. Wir leiteten Luft, Wasserdampf und Kohlendioxyd durch die Beschickung während des ganzen Erhitzens, und schliesslich führten wir einen raschen Wechselstrom unmittelbar durch die Substanz während des Verkühlens, aber es war keine Spur einer Kristallisation bemerkbar. Immer blieb eine ausserordentlich zähe, träge Masse zurück, welche allmählich zu einem mehr oder weniger opaken Glase erhärtete. Es erschien etwas durchscheinend, wenn sehr hohe Temperaturen erreicht wurden, war aber niemals klar.

Nach dem Orthoklas wurde eine Anzahl von natürlichen Albitproben unter ähnlichen Bedingungen und mit völlig ähnlichen Ergebnissen untersucht.

Später, als mehr Erfahrungen gesammelt worden waren, wurden diese Mineralien wieder aufgenommen, und man fand eine befriedigende Erklärung für ihr Verhalten. Aber für den Augenblick schienen alle kennzeichnenden Erscheinungen so vollständig von einer Eigenschaft vermutlich der Viskosität verdeckt, dass wir gezwungen waren, uns nach einer einfachern Verbindung umzusehen, die uns eine bessere Einsicht in das Verhalten von Mineralgläsern und ihre thermischen Beziehungen liefern würde, und die Feldspate so lange beiseite zu legen, bis sie erfolgreicher behandelt werden könnten.

Dieser Umriss unserer erfolglosen Versuche ist hier in einiger Breite wieder gegeben, um die tatsächlichen Schwierigkeiten zu zeigen, die dem Forscher beim Arbeiten mit den Feldspaten begegnen, angesichts deren es gewiss nicht überraschend ist, dass unbestimmte und widerspruchsvolle Schlüsse gezogen worden sind.

Borax.

Der Stoff, der für diese vorläufige Arbeit gewählt wurde, war gewöhnlicher wasserfreier Borax (Natriumtetraborat). Wir wählten diesen, weil er ein einfaches Glas und wahrscheinlich chemisch unveränderlich ist. Er ist leicht rein zu bekommen, und seine thermischen Erscheinungen liegen in nahem Bereiche. Das Studium des Borax erwies sich als sehr lehrreich. Es gab uns gründliche Einsicht in das Verhalten dieser Klasse von Stoffen und diente im besondern dazu, die Erscheinungen des Schmelzens und Erstarrens in Stoffen zu definieren, welche eine ausserordentliche Unterkühlung aufweisen, und welche schwierig oder überhaupt nicht auskristallisieren. Die Ergebnisse dieser Untersuchung des Borax waren daher an sich von grossem Interesse und wurden in einer Abhandlung der National Academy of Sciences zu

ihrer Frühjahrsversammlung in Washington im Jahre 1903 (21. April) vorgelegt, wurden damals aber nicht gedruckt.

Das Boraxglas, an dem wir unsere Messungen ausführten, wurde in der üblichen Weise durch Erhitzen der Kristalle erhalten, bis das Kristallwasser ausgetrieben und die zähe Masse ziemlich frei von Blasen war. Wenn der Borax rein ist, stellt sich das anhydrische Produkt nach dem Abkühlen als ein glänzendes farbloses, isotropes Glas dar, von muscheligem Bruche und einer Dichte von 2·37. Die Dichte wurde in der über 185° siedenden Fraktion von Petroleum ermittelt. Ungefähr 100 g von diesem Glase wurden nun abgebrochen und in einen Platintiegel in den elektrischen Ofen gebracht. Das Thermoelement befand sich in der in Fig. 3 angegebenen Stellung; der Heizstrom wurde genau reguliert, und die Temperatur wurde in Zwischenräumen von einer Minute beobachtet, während das Glas erweichte und allmählich in eine dünne Flüssigkeit überging (800°). Dann wurde der Strom vermindert und die Abkühlungskurve in gleicher Weise studiert. Diese Beobachtungen ergaben eine ungebrochene Kurve sowohl für das Erhitzen als auch für das Verkühlen, wie bei allen Gläsern[1]), ohne einen bestimmten Schmelz- oder Erstarrungspunkt, obgleich die Anordnung für Auffindung einer Wärmetönung sehr empfindlich war. Zeitweises Hineinstechen mit einem Platindraht zeigte eine vollkommen stetige Änderung aus einem klaren harten Kuchen durch alle Grade der Zähigkeit zu einer richtig dünnen Flüssigkeit und umgekehrt. Diese Beobachtung ist von beträchtlichem Interesse, indem sie zeigt, dass die Abwesenheit von Grenzerscheinungen zwischen dem kalten Glase, welches die Bedingungen eines festen Stoffes sehr vollkommen erfüllt, und der Flüssigkeit nicht auf Mischungen komplizierter chemischer Zusammensetzung beschränkt ist, sondern auch an wirklichen chemischen Verbindungen von unzweifelhafter Reinheit auftritt. Sie ist daher nicht durch die Zusammensetzung bedingt, sondern durch die physikalische Natur des Stoffes. Nachdem dies Verhalten des anhydrischen Borax durch mehrere Wiederholungen des Versuchs festgestellt worden war, liessen wir verschiedene störende Einflüsse auf die langsam verkühlende Flüssigkeit einwirken, in der Hoffnung, dass wir eine Temperatur oder einen Temperaturbereich finden würden, innerhalb dessen der glasige Zustand sich als instabil erweisen und eine Kristallisation eingeleitet werden könnte. Die Erschütterungen, die durch einen elektrischen Hammer gegen die Aussenseite des Ofens während der Abkühlung hervorgerufen

[1]) Vgl. Tammann, loc. cit.; auch Roozeboom, Die heterogenen Gleichgewichte. Braunschweig 1901.

wurden, erwiesen sich als ausreichend, die ganze Beschickung in eine kristallinische Masse von radialer faseriger Struktur, brillantem Glanz, höherm Brechungsindex und vermehrtem Volumen zu verwandeln. Ihre Dichte erwies sich gleich 2·28 gegen 2·37 für das Glas, eine etwas ungewöhnliche Beziehung[1]), die zum Teil für die verhältnismässige Stabilität der glasigen Form während des Verkühlens sprechen mag.

Darauf wurden an dem kristallinischen Borax mit dem Thermoelement wie vorher Beobachtungen angestellt, um die Schmelztemperatur und feste Modifikationen zu bestimmen, wenn es solche gäbe; aber es wurde keine Modifikation gefunden. Die Beschickung schmolz einheitlich bei 747°, und der Schmelzpunkt war wohl definiert. Eine Kurve, welche die minutlichen Beobachtungen am kristallinischen Borax zwischen den Temperaturen 650 und 775° wiedergibt, ist in der Fig. 4a abgebildet.

Nachdem wir den Schmelzpunkt des kristallinischen anhydrischen Borax befriedigend bestimmt hatten, prüften wir genauer die Bedingungen, unter denen er erstarrte. Wie schon gesagt wurde, trat die Rückkehr in den kristallinischen Zustand nicht ein, wenn man die geschmolzene Beschickung langsam ungestört abkühlen liess. Sie verdickte sich bloss allmählich zu einem durchsichtigen Glase, ohne die „latente" Wärme, die sie beim Schmelzen aufgenommen hatte, freizugeben. Wenn sie den Erschütterungen ausgesetzt wurde, die durch den elektrischen Hammer an der Ofenwand hervorgerufen waren, kühlte sie sich einige Grade unter den Schmelzpunkt ab und begann dann zu kristallisieren, wobei die Wärme in Freiheit gesetzt wurde, und ein Anstieg oder Sprung der Temperatur unmittelbar in der Verkühlungskurve eintrat, wie in Fig. 4b, c, d dargestellt ist. Bis zu diesem Punkt unterscheidet sich die Erscheinung nur wenig von dem gewöhnlichen Verhalten von Flüssigkeiten, die beim Erstarren sich unterkühlen lassen. Wir variierten dann den Versuch zunächst dadurch, dass wir ruhig bis 100° unter den Schmelzpunkt unterkühlten und dann einige kleine Kristallfragmente hineinbrachten oder den Hammer in Gang setzten. Kristallisation und Wärmeentwicklung folgten sofort. Es zeigte sich, dass es tatsächlich innerhalb eines Gebietes von 250° unmittelbar unterhalb des Schmelzpunktes in unserer Macht liegt, die Kristallisation der unterkühlten Masse ganz nach Belieben hervorzurufen. Es war sogar möglich, die geschmolzene Beschickung ruhig bis zur Zimmertemperatur abzukühlen und sie aus dem Ofen als ein klares Glas fortzunehmen; dann an einem folgenden Tage auf einen bestimmten Punkt innerhalb der empfindlichen Zone zu erhitzen und zu klopfen; sofort begann die

[1]) Tammann, loc. cit. 47ff.

Kristallisation, gekennzeichnet durch die Entwicklung der latenten Wärme der vorhergegangenen Schmelzung wie früher (Fig. 5, a, b). Die Kurven zeigen die Sachlage klar. Die Kurven *aa'* und *bb'* in Fig. 6 wurden mit Beschickungen von kristallinischem und glasigem Borax von genau gleichen Gewichten erhalten, die unter gleichen Bedingungen in demselben elektrischen Ofen abgekühlt und erhitzt wurden. Die Strahlung des Ofens für gleiche Temperaturbedingungen wird ebenfalls praktisch gleich sein, so dass das stärkere Abkühlungs- und Wiedererhitzungsverhältnis bei der kristallinischen Beschickung eine viel kleinere spezifische Wärme anzeigt als für die glasige Form.

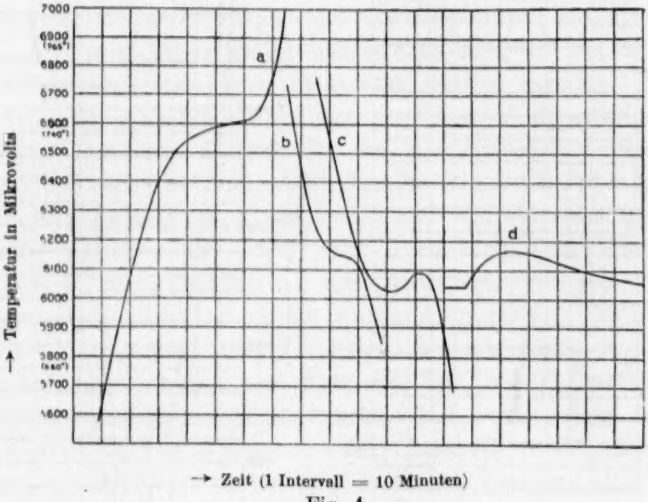


Fig. 4.

a Schmelzpunktskurve; *b*, *c*, *d* stellen Unterkühlung und Kristallisation für verschiedene Temperaturen dar.

Vom Standpunkt der gewöhnlichen Definition des Erstarrungspunktes eines Stoffes tritt uns hier eine Schwierigkeit entgegen:

1. Wir sind imstande den Anfang der Erstarrung (Kristallisation) nach Belieben über ein Gebiet von 250° zu variieren, und

2. die Temperatur, auf welche die Beschickung ansteigt, nachdem die unterkühlte Flüssigkeit zu kristallisieren angefangen hat, erreicht nicht den Schmelzpunkt, obgleich einmal eine Kristallisation nur 10° darunter in einem Ofen von konstanter Temperatur eingeleitet wurde.

Die Geschwindigkeit, mit welcher die Kristallisation und die begleitende Wärmeentwicklung vor sich geht, hängt von dem Abkühlungsverhältnis und dem Charakter der Störung, die angewandt wurde, d. h. mehr von zufälligen als charakteristischen Bedingungen ab. So kann

es geschehen, dass der Betrag der Schmelzwärme und ihr langsames Entwicklungsverhältnis im Falle von Flüssigkeiten, die stark unterkühlt werden können und sehr zähe werden, derart sein können, dass sie ihre gewöhnliche Bedeutung zur Definition eines Erstarrungspunktes verlieren. Es ist natürlich eine Folge der Phasenregel, dass die Erstarrungstemperatur einer unterkühlten Flüssigkeit eintritt, wenn nur Gleichgewicht zwischen Festem und Flüssigem (und Dampf) erreicht wird, ehe die Erstarrung vollständig eintrat; aber das Gleichgewicht wird nicht notwendig während der Erstarrung erreicht, und die gewöhnlich befolgten Ratschläge (Einsäen von Kristallen, Bewegen)

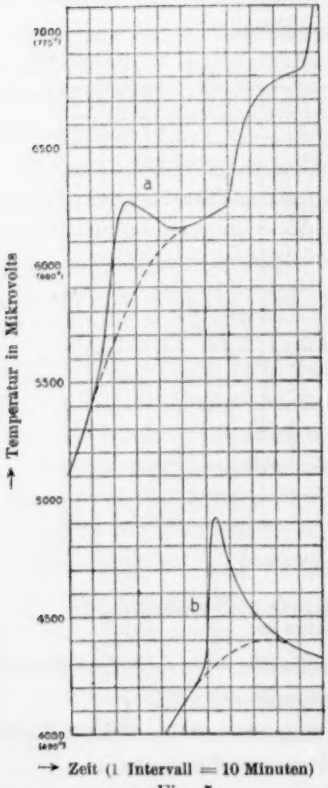


Fig. 5.

Die Kurven stellen die Abnahme der Schmelzwärme bei sehr verschiedenen Temperaturen dar.

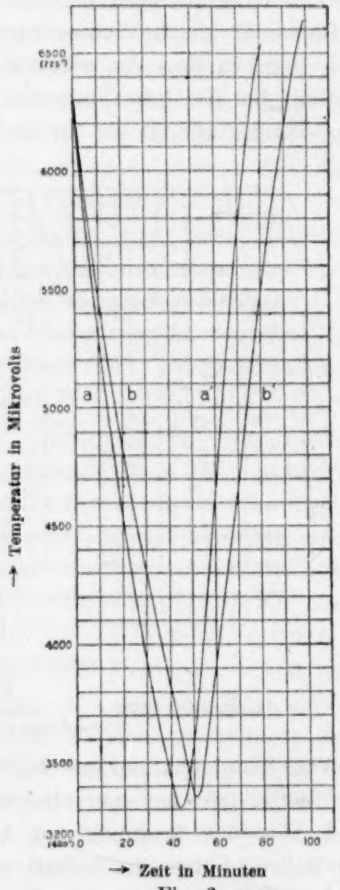


Fig. 6.

Die Kurven zeigen den Unterschied der spezifischen Wärmen zwischen kristallinischem ($a\,a'$) und glasigem ($b\,b'$) Borax unter gleichen Bedingungen.

reichen oft nicht aus, es herbeizuführen. Die Temperatur, zu welcher eine kristallisierende Flüssigkeit nach dem Unterkühlen ansteigt, ist nicht notwendig konstant oder irgendwie mit dem Schmelzpunkt verknüpft und kann daher im allgemeinen nicht als eine physikalische Konstante angesehen werden.

Wir bemühten uns nun, zu erfahren, ob das instabile Gebiet auch eine untere Grenze hat. Zu diesem Zwecke mischten wir eine Anzahl Kristalle mit dem Glase, pulverten beides zusammen zu der Feinheit eines 150-Maschensiebes und erhitzten langsam. In diesem Zustande erwies sich das Glas als sehr instabil und kristallisierte bereitwillig unter plötzlicher Wärmeentwicklung bei ungefähr 490°. Ein sehr langsames Anheizen (10 Minuten pro 1°) ergab eine um einige Grade niedrigere Temperatur. Aber auch solche Variationen, wie sie innerhalb des Zeitraumes eines Arbeitstages eben noch ausgeführt werden konnten, genügten nicht, unter den günstigsten Bedingungen, diese Temperatur merklich zu ändern. Das erste Zeichen für die molekulare Beweglichkeit im Boraxglas, bestehend im Zusammenhaften der feinsten Teilchen (Sintern), und die ersten Spuren von Kristallisation und Wärmeentwicklung treten gleichzeitig bei etwa 490—500° auf. Noch eine dritte Erscheinung lenkte unsere Aufmerksamkeit auf diese Temperatur. Bei jeder Gelegenheit, wenn Boraxglas rasch erhitzt wurde, ob gepulvert oder als fester Block, trat eine geringe, aber merkliche Wärmeabsorption in derselben Gegend auf und erstreckte sich über etwa 20°, wonach das ursprüngliche Erhitzungsverhältnis wiederkehrte. Wir wären nicht imstande, eine Absorption von Wärme in einem amorphen Stoffe unter diesen Bedingungen anders zu erklären, als durch die Annahme einer tatsächlichen Zustandsänderung zwischen dem amorphen Glase und seiner Schmelze, in welchem Falle die absorbierte Wärme irgendwo auf der entsprechenden Abkühlungskurve erscheinen würde, — was sie aber nicht tat. Wir schlossen dann, dass irgend eine angenommene Änderung in der Molekularstruktur, welche eine Wärmeabsorption erklären würde, in gleicher Weise eine Unstetigkeit in der Kurve der elektrischen Leitfähigkeit aufweisen müsste; und es wurde die relative Leitfähigkeit in diesem Gebiete bestimmt, aber es zeigte sich keine Unterbrechung.

Schliesslich wurde die Sache aufgegeben. Die Anzeichen schienen nicht genügend, eine Unstetigkeit in der Abkühlungskurve des Glases zu begründen, solange keine Kristallisation statthat.

Als diese Beziehungen klar festgestellt waren, kehrten wir zu den Feldspaten zurück.

Es war ganz zu Anfang der Untersuchung klar geworden, dass nur

künstlich bereitete und chemisch reine Proben für unsern Zweck geeignet sein würden. Jedes der Endglieder der Reihe, Anorthit und Albit, wie es in der Natur gefunden wird, ist immer mit etwas vom andern vermischt, während die Zwischenglieder allgemein Eisen und Kalium enthalten, und alle sind zu Einschlüssen geneigt.

Dieser Plan enthält nichts Neues. Fouqué und Lévy[1]) hatten gezeigt, dass man mit Hilfe der chemischen Synthese reine Feldspate herstellen kann, und hatten ihre optischen Eigenschaften vor einigen Jahren untersucht. Wir unternahmen es, viel grössere Mengen als sie (200 g) zu gewinnen und ihre Erhitzungs- und Abkühlungskurven unter atmosphärischem Drucke sorgfältig zu studieren, ferner auch die Bedingungen, unter welchen Anorthit und Plagioklas kristallisieren, die Beziehungen zwischen den amorphen und kristallinischen Formen, das Sintern von kristallinischem und glasigem Pulver, kurz, ihr gesamtes thermisches Verhalten, wie wir es beim Borax getan hatten. Zugleich war es unsere Absicht, sorgfältige Bestimmungen der spezifischen Gewichte der glasigen und kristallinischen Produkte, Analysen solcher Teile, die von besonderm Interesse wären, zu machen und auch mikroskopische Schnitte herzustellen, wo immer sie geeignet schienen, die angeführten Beziehungen zu beleuchten. Das Verhalten unter dem Mikroskop wurde nach vorläufiger Prüfung von Prof. J. P. Iddings[2]) von der Chicagoer Universität gründlich studiert, dessen grosse petrographische Erfahrung mit Mineralkristalliten sein Urteil ausserordentlich wertvoll machen.

Die Bestandteile, die für unsere Synthesen benutzt wurden, waren gefälltes Calciumcarbonat, wasserfreies Natriumcarbonat, gepulverter Quarz (ausgewählte Kristalle) und Aluminiumoxyd, das durch Zersetzung von Aluminiumalaun erhalten wurde. Keiner von diesen Stoffen enthielt mehr als Spuren von Verunreinigungen, mit Ausnahme des Quarzes, in welchem 0·25% Rückstand, hauptsächlich Eisenoxyd, nach dem Behandeln mit Fluorwasserstoff- und Schwefelsäure gefunden wurde. Alle ausser Calciumcarbonat wurden sorgfältig calciniert und vor dem Abwägen in einem Exsikkator abgekühlt. Um ein homogenes Produkt zu erhalten, wurden die gewogenen Bestandteile so gründlich als möglich mechanisch durchgemischt und in grossen bedeckten Platintiegeln (100 ccm Fassung) in einem Fletcherschen Gasofen erhitzt. Nach stundenlanger Erhitzung, während welcher die Temperatur gewöhnlich 1500° oder mehr erreichte, wurde das Produkt aus dem Ofen genommen, aus dem Tiegel

[1]) Loc. cit.

[2]) Teil II der vollständigen Abhandlung über die Feldspäte, veröffentlicht von der Carnegie Institution of Washington, enthält Prof. Iddings Anteil.

herausgebrochen, gepulvert, durch ein 100-Maschensieb getrieben und dann nochmals geschmolzen. Dieser Prozess ergibt wahrscheinlich ein ziemlich homogenes Gemisch, trotzdem wurde im allgemeinen eine dritte Schmelzung im Widerstandsofen vorgenommen, ehe die Konstanten bestimmt wurden.

Wir bereiteten auf diese Weise Albit (*Ab*) und Anorthit (*An*) und die folgenden Mischungen der beiden: $Ab_1\ An_5$, $Ab_1\ An_2$, $Ab_1\ An_1$, $Ab_2\ An_1$, $Ab_3\ An_1$, $Ab_4\ An_1$. Alle diese wurden in völlig oder teilweise kristallinischer Form durch Kristallisation aus der Schmelze erhalten, mit Ausnahme des Albits. Die Synthesen wurden durch Analysen einer Anzahl der Produkte kontrolliert, deren Ergebnisse hier angefügt sind.

Analysen der künstlichen Feldspate.

	An		Ab_1An_5		Ab_1An_2		Ab_2An_1	
	gef.	ber.	gef.	ber.	gef.	ber.	gef.	ber.
SiO_2	43·33	43·28	47·10	47·18	51·06	51·30	60·01	59·81
Al_2O_3	36·21	36·63	34·23	34·00	31·50	31·21	24·95	25·47
Fe_2O_3	0·39	—	0·15	—	0·22	—	0·29	—
CaO	20·06	20·09	17·00	16·93	13·65	13·68	7·09	6·98
Na_2O	0·11	—	1·74	1·87	3·68	3·79	7·79	7·73
	100·00		100·22		100·11		100·13	

Anorthit (Tafel I).

Von der ganzen Reihe der Feldspate ist dieses Glied in mancher Hinsicht am einfachsten zu behandeln. Es ist geschmolzen von verhältnismässig geringer Zähigkeit und kristallisiert leicht, sehr rasch und immer in grossen gut entwickelten Kristallen. Eine 100 g-Beschickung kristallisiert völlig in zehn Minuten. Plötzliches Abkühlen ergab ein schön klares Glas völlig frei von Blasen, ein etwas langsameres Abkühlen lieferte eine teilweise Kristallisation von wenigen Keimen aus, wobei die Kristalle immer gross ausfielen. Dem Augenschein nach ähnelt es dem natürlichen Mineral in jeder Hinsicht. Seine Härte ist ebenfalls gleich der des natürlichen Anorthits. Dünne Stücke zeigten gute Spaltbarkeit, und eine Zwillingsbildung entsprechend der Albitregel ist häufig. Die Auslöschung und andere mikroskopische Kennzeichen sind ebenso gut ausgeprägt wie bei natürlichen Proben.

Die Erhitzungskurve des kristallinischen Anorthits ist vollkommen gleichförmig mit Ausnahme einer einzigen Unterbrechung, welche den Schmelzpunkt bezeichnet. Es zeigte sich keine Spur von einer zweiten Kristallform (Umwandlung) weder bei diesem, noch bei irgend einem der Feldspate innerhalb des beobachteten Temperaturgebietes (300—1600°).

Eine Unterkühlung tritt beim Festwerden immer ein, auch wenn das Abkühlungsverhältnis sehr klein ist, aber sie ist unter gleichen Bedingungen geringer beim Anorthit als bei den andern Gliedern der Reihe. Die Erhitzungskurve des Glases zeigt eine starke Wärmeentwicklung bei etwa 700°, bei welcher Temperatur Kristallisation stattfindet. Der Schmelzpunkt des kristallinischen Anorthits wurde mit drei verschiedenen Thermoelementen bei zwei verschiedenen Mineralpräparaten bestimmt. Man wird aus der folgenden Tabelle ersehen, dass die Bestimmungen bemerkenswert gut übereinstimmen.

Anorthit.

Datum	Element	E.K. in Mikrovolt	Temperatur	Bemerkungen
Erstes Präparat.				
7. Oktober 1903	*A*	15939	1534°	feste Beschickung, Tiegel
7. „ „	*A*	15914	1532°	„ „ offen
10. „ „	*A*	15878	1530°	Tiegel bedeckt
10. „ „	Nr. 3	16074	1533°	„ „
10. „ „	Nr. 3	16058	1532°	„ „
10. „ „	Nr. 3	16068	1532°	„ „
10. „ „	Nr. 2	16095	1532°	„ „
		Mittel	1532°	
Zweites Präparat.				
16. Januar 1904	*A*	15860	1532°	Tiegel bedeckt
16. „ „	*A*	15864	1532°	„ „
20. „ „	Nr. 3	15960	1533°	„ „
20. „ „	Nr. 2	16102	1532°	„ „
20. „ „	Nr. 2	16092	1532°	„ „
31. März „	Nr. 3	15932	1531°	Erstes und zweites Präparat zusammen
		Mittel	1532°	

Schmelztemperatur 1532°.

Die gute Übereinstimmung dieser Bestimmungen ist von beträchtlicher Bedeutung für die angewandte Methode der Temperaturmessung. Es mag daran erinnert werden, dass die festgelegte Temperaturskala bei 1150° endigt, und dass Temperaturen jenseits dieses Punktes an der Hand einer vertrauenswürdigen Erscheinung, die mit der Temperatur variiert, extrapoliert werden. Wir wählen für diesen Zweck die thermoelektrische Kraft, welche zwischen reinem Platin und Platin legiert mit 10% Rhodium entsteht. Nun werden die Konstanten solcher Thermoelemente gewöhnlich untereinander differieren und machen für jedes Element eine Kalibrierung mit dem Gasthermometer oder auch mit den Schmelzpunkten der Metalle[1]) notwendig. Es ist daher ein

[1]) Day und Allen, loc. cit.

ausgezeichneter Beweis für die Gültigkeit der Extrapolation, wenn ein scharfer Schmelzpunkt in dem extrapolierten Gebiete gefunden werden kann, der als Bezugspunkt dient. Der Schmelzpunkt des kristallinischen Anorthits entspricht diesem Zweck sehr gut, und gesonderte Bestimmungen desselben mit drei verschiedenen thermoelektrischen Systemen ergaben innerhalb der Beobachtungsfehlergrenzen identische Werte. Unser Vertrauen, dass die Extrapolation über diese 375° ziemlich richtig sei, kann daher als gerechtfertigt bezeichnet werden. Bis die Gasskala noch nicht auf dies Temperaturintervall ausgedehnt ist, kann der Schmelzpunkt des reinen Anorthits (1532°), wie er auf diese Weise bestimmt ist, als ein für die Thermometrie geeigneter Punkt dienen.

Ab_1 An_5.

Dieser Feldspat ähnelt entschieden dem Anorthit in seiner verhältnismässig geringen Zähigkeit, der Bereitwilligkeit, mit der er kristallisiert, in der ausgeprägten Unterbrechung der Erhitzungskurve beim Schmelzpunkte und in seiner Tendenz, verhältnismässig grosse Kristalle zu bilden. Doch können wir im allgemeinen sagen, dass alle diese Kennzeichen etwas weniger ausgeprägt sind als beim Anorthit. Es folgen unsere Bestimmungen des Schmelzpunktes.

Ab_1An_5.

Erstes Präparat.

Datum	Element	E. K. in Mikrovolt	Temp.	Bemerkungen
9. Dezember 1904	*A*	15501	1504°	langsam erhitzt
11. „ „	*A*	15363	1493°	rasch erhitzt
11. „ „	Nr. 3	15507	1498°	„ „
12. „ „	Nr. 3	15599	1505°	„ „
12. „ „	Nr. 3	15594	1505°	„ „
12. „ „	Nr. 3	15604	1506°	langsam
12. „ „	*A*	15518	1505°	„
		Mittel	1502°	

Zweites Präparat.

9. April 1904	Nr. 3	15520	1499°	langsam erhitzt
9. „ „	Nr. 2	15637	1497°	„ „
		Mittel	1498°	
		Schmelztemperatur	1500°	

In einem Falle, beim Abkühlen der geschmolzenen Masse in rapidem Verhältnis, erhielten wir ein Resultat, welches höchste Wichtigkeit für die Beziehung der Feldspate zueinander hat, und worauf in der Schlussbesprechung der experimentellen Daten zurückgegriffen werden wird. Als die Beschickung verkühlt war, fand es sich, dass sie aus einer

kompakten Masse grosser Kristalle von radialer Struktur am Boden des Tiegels bestand (Fig. 7) und einer schönen durchsichtigen Glasmasse darüber. Es war leicht, den kristallinischen Anteil von dem Glas zu trennen und beide getrennt zu analysieren. Die Zusammensetzung der beiden Anteile ist praktisch identisch mit Ausnahme eines ein wenig höhern Prozentsatzes an Eisen in den Kristallen[1]). In Übereinstimmung mit diesem letztern Umstande war die Farbe der Kristalle ein entschiedenes Amethystbraun, während das Glas nur leicht gefärbt war. Die Analysen waren:

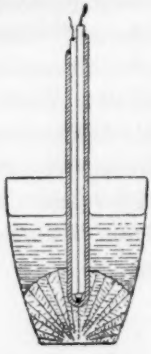


Fig. 7.

Ab_1An_5.

	Glasrückstand gef.	Kristallkuchen gef.
SiO_2	47·46	47·34
Al_2O_3	33·56	33·51
Fe_2O_3	0·29	0·47
CaO	16·99	16·84
Na_2O	1·87	1·89
	Mittel 100·17	100·05

Es ist ohne weiteres aus diesen Bestimmungen zu entnehmen, dass die feste Phase dieselbe Zusammensetzung hat wie die flüssige Phase, soweit es sich mit der chemischen Analyse feststellen lässt.

Ab_1An_2. Bei diesem Feldspat beobachteten wir dieselben Kennzeichen wie bei den beiden vorangehenden, aber sie sind noch weniger scharf ausgeprägt. Die Zähigkeit ist grösser, sowohl Erstarrung wie Schmelzen gehen langsamer von statten, und die Unterkühlung hält so lange an, dass der Ofen ganz langsam abgekühlt werden muss, weil sonst die Beschickung ganz oder teilweise glasig ausfallen wird.

Hierbei machten wir wieder einen Versuch, einen möglichen Unterschied in der Zusammensetzung der ersten Anteile der auskristallisierenden Schmelze zu entdecken, diesmal auf optischem Wege. Wir kühlten die Beschickung zunächst so rasch ab, dass nur ein relativ kleiner Anteil in feinen, rötlichbraunen Sphäruliten an der Oberfläche und in der Nähe der Tiegelwand auskristallisierte. Ohne diese zu stören, wurde der Tiegel dann in den Ofen zurückgebracht und langsam erhitzt, bis das verbliebene glasige Material ebenfalls vollkommen kristallisiert war. Bei der Entfernung aus dem Ofen bot die Beschickung

[1]) Eine kleine Menge Eisen war in dem Quarz vorhanden, der zur Herstellung der Feldspate diente.

einen merkwürdigen Anblick dar. Die rötlichbraunen Sterne waren unverändert geblieben, während die spätern Kristalle vollkommen weiss waren. Aber trotz des Unterschiedes im Aussehen zeigte die mikroskopische Prüfung von Dünnschliffen aus den verschiedenen Teilen doch, dass die beiden optisch identisch waren.

Ab_1An_2.

Erstes Präparat.

Datum	Element	E. K. in Mikrovolt	Temperatur	Bemerkungen
16. Oktober 1903	*A*	14895	1459°	schnelles Erhitzen
16. „ „	Nr. 3	15142	1460°	langsames „
21. „ „	Nr. 3	15101	1457°	schnelles „
21. „ „	Nr. 3	15220	1466°	extrem langs. Erhitzen
22. „ „	Nr. 3	15204	1465°	schnelles Erhitzen
22. „ „	Nr. 3	15160	1462°	
15. Dezember „	Nr. 3	15116	1467°	Beschickung gepulvert, Tiegel offen
15. „ „	Nr. 3	15103	1466°	dito, langsamer
16. „ „	Nr. 3	15109	1467°	fester Kuchen, zugedeckt
16. „ „	Nr. 3	15044	1462°	sehr rasch
16. „ „	Nr. 3	15040	1462°	langsamer
16. „ „	*A*	15035	1467°	
		Mittel	1463°	

Zweites Präparat.

19. Februar 1904	*A*	14945	1460°	zugedeckt, langsam
20. „ „	Nr. 3	15096	1466°	dito, schneller
25. „ „	Nr. 2	15239	1467°	schnell
		Mittel	1464°	
		Schmelztemperatur	1463°	

Wir haben hier ein weiteres Beispiel für die Tendenz des Eisens, sich in den zuerst gebildeten Kristallen zu konzentrieren, eine Tendenz, welche häufig während unserer ganzen Arbeit beobachtet wurde. Es schien auch wenig auszumachen, ob die ersten Kristalle an der Oberfläche oder am Boden gebildet wurden. Es ist wohl möglich, dass diese Erscheinung bei der Erzablagerung Bedeutung hat, aber wir sind bis jetzt nicht imstande gewesen, sie gebührend zu berücksichtigen.

Ab_1An_1. Mit diesem Gliede der Feldspatgruppe wird eine Schwierigkeit beim Bewirken der Kristallisation in der geschmolzenen Masse bemerkbar. Die Unterkühlung bleibt bestehen, bis die glasige Schmelze fest wird, trotzdem die Abkühlung langsam erfolgt, oder eine besondere Einwirkung auf dem Wege mechanischer Störung oder der Einführung eines Keimes

erfolgt. Ferner verläuft die Kristallisation, wenn sie einmal eingeleitet ist, nur langsam, auch wenn die Beschickung fein gepulvert wird, und die Kristalle sind immer klein. Soweit es die Feldspate betrifft, darf man sagen, dass die Grösse der Einzelkristalle hauptsächlich mit der Zähigkeit sich ändert: je dünnflüssiger die Schmelze, desto grösser die Kristalle. Kalkfeldspate gaben immer grosse Individuen, während Ab_1 An_1, Ab_2 An_1, Ab_3 An_1 und Ab_4 An_1 in eng verwebten, zunehmend kleinern Fasern kristallisierten, die beim mikroskopischen Studium grosse Schwierigkeit boten. Im Vergleich zu dieser augenscheinlichen Wirkung der Viskosität hatte das Abkühlungsverhältnis im ganzen für die Bestimmung der Grösse der Einzelkristalle nichts zu sagen.

Es waren einige Tage für die vollständige Kristallisation von 100 g Ab_1 An_1 notwendig, unter den günstigsten Bedingungen, die wir dabei anwenden konnten. Die Schmelztemperatur des kristallinischen Feldspates war jedoch noch ganz gut ausgeprägt, und die Kristallisation setzte bei dem gepulverten glasigen Material bei etwa 700° ein. Der Schmelzpunkt dieses Feldspates ist:

Ab_1An_1.

Datum	Element	E. K. in Mikrovolt	Temp.	Bemerkungen
9. Februar 1904	*A*	14402	1416°	Beschickung zugedeckt, rasch erhitzt
9. „ „	*A*	14400	1416°	
10. „ „	Nr. 3	14529	1421°	sehr rasch erhitzt
12. „ „	Nr. 2	14572	1415°	
27. „ „	Nr. 2	14709	1426°	sehr kleine Beschickung
		Mittel	1419°	
		Schmelztemperatur	1419°	

Ab_2An_1. Um die völlige Kristallisation dieses Stoffes zu bewirken, ist es am besten, ihn fein zu pulvern und sehr langsam zu erhitzen, wobei die Temperatur viele Tage lang auf 100 bis 200° unterhalb des Schmelzpunktes gehalten wird. Wenn das Material durch und durch kristallisiert ist, hat es einen Schmelzpunkt, der mit ziemlicher Genauigkeit bestimmbar ist, aber weder diese, noch irgend eine andere thermische Erscheinung nähert sich an Schärfe den mehr Kalk enthaltenden Feldspaten. Daher wird man eine beträchtlich grössere Veränderlichkeit in den nachfolgend angeführten Schmelzpunkten finden.

Von hier an bis zum Albitende der Reihe wirkt die Viskosität durch das Zurückhalten der Kristallisation sehr störend. Die Knicke, welche die Schmelztemperaturen auf der Erhitzungskurve von Ab_3 An_1 anzeigen, sind so gering, dass sie die Bestimmung schwierig und einiger-

Ab_1An_1.

Erstes Präparat.

Datum	Element	E. K. in Mikrovolt	Temp.	Bemerkungen
10. Dezember 1903	*A*	13726	1362°	
15. „ „	*A*	13887	1374°	
16. „ „	*A*	13969	1381°	sehr rasch erhitzt
16. „ „	*A*	13728	1362°	schlecht
18. Januar 1904	Nr. 3	13967	1376°	zugedeckt
29. Februar „	Nr. 3	13812	1363°	„
29. „ „	Nr. 3	13854	1366°	„
		Mittel	1369°	

Zweites Präparat.

5. Februar 1904	Nr. 2	13990	1369°	zugedeckt

Drittes Präparat.

25. März 1904	Nr. 3	13752	1358°	
29. „ „	Nr. 2	13995	1370°	
5. April „	Nr. 3	13756	1358°	
		Mittel	1362°	
		Schmelztemperatur	1367°	

→ Temperatur (1 Intervall = 50 Mikrovolts = annähernd 5°)
→ Zeit (Intervall = 5 Minuten)

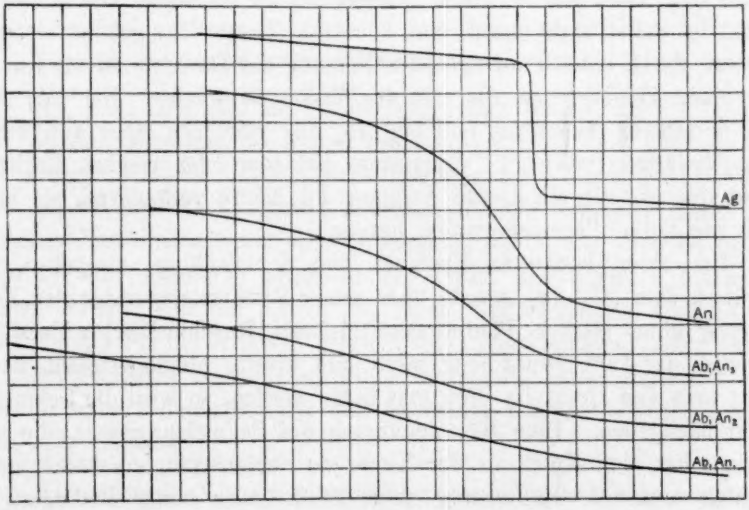


Fig. 8.
Schmelzpunktkurven verschiedener Feldspate, verglichen mit Silber.

massen ungewiss machen. Es liegt nicht daran, dass die Temperaturmessung hier weniger genau ist als sonst, denn diese Temperaturen sind zugänglicher als der Schmelzpunkt des Anorthits, auf den in diesem Zusammenhang Bezug genommen worden ist. Diese ultraviskosen

Materialien schmelzen nicht bei konstanter Temperatur, sondern über ein beträchtliches Temperaturintervall, wie wir im einzelnen an der Hand von Photographien bei der Besprechung des Albits zeigen werden. Ein Blick auf eine Reihe von Kurven (Fig. 8), die nach unsern Beobachtungen mit metallischem Silber und mit den Feldspaten An, $Ab_1 An_5$, $Ab_1 An_2$ und $Ab_1 An_1$ in der Weise entworfen wurden, dass man ihre Schmelzpunkte zusammenlegte, wird die Natur dieser Schwierigkeit klar erkennen lassen. Der Schmelzpunkt des Metalles ist scharf, aber beim Anorthit ist eine Änderung im Charakter des Phänomens bemerkbar. Seine schlechte Leitfähigkeit für Wärme und seine Viskosität, die, obgleich klein im Vergleich mit andern Feldspaten, im Vergleich mit Silber sehr gross ist, haben die Ecken so weit abgerundet, dass eine wirklich konstante Temperatur für die Zeit von einer Minute oder mehr während des Schmelzens nirgends zu finden ist. Die beste Annäherung an einen Schmelzpunkt ist dort, wo der Anstieg in der Temperatur am langsamsten ist, und dies wird eintreten, wenn die dem Thermoelement zunächst liegende Stelle (vgl. Fig. 3) schmilzt.

In diesen viskosen Schmelzen ist keine Zirkulation vorhanden, und nichts trägt dazu bei, die Hitze gleichförmig zu verteilen. Der Schmelzpunkt ist daher nicht durch eine konstante Temperatur gekennzeichnet, sondern durch einen Punkt grösster Neigung der Tangente an die Kurve, mit einer Fehlergrenze, die mit der Viskosität wächst. Bei $Ab_3 An_1$ war er schwer erkennbar, und bei $Ab_4 An_1$ war jede Spur von einer Schmelzwärme verloren[1]). Langsames Erhitzen oder rasches Erhitzen wirkt nur auf die allgemeine Neigung der Kurve verändernd, sie hebt aber nicht die Wärmeabsorption hervor.

Um einen konkreten Eindruck von der Sachlage zu geben, sei erwähnt, dass $Ab_3 An_1$ gerade über seiner Schmelztemperatur der Einführung eines starken Platindrahtes (1·5 mm Durchmesser) widersteht, obgleich der kalte Draht sehr rasch und kräftig hineingestossen wird. Lässt man den Draht im Ofen erst heiss werden, so wird die Schmelze sofort nachgeben. Eine Beschleunigung des Schmelzprozesses, die zur Absicht hat, den Knick in der Kurve zu verschärfen, erscheint nicht möglich ohne die Einführung neuer Stoffe oder neuer Bedingungen (Wasserdampf unter Druck zum Beispiel), so dass man von einer „trockenen Schmelze" nicht mehr würde reden können. Wir unter-

[1]) Nur ein kleiner Teil der Beschickung konnte kristallisiert werden. Die relativ kleine Schmelzwärme des kristallisierten Anteils legte sich daher auf die grössere spezifische Wärme des Glases. Dieser Umstand, im Verein mit der Wirkung der Viskosität, zerstörte jede Aufzeichnung des Schmelzvorganges.

nahmen einige vorläufige Versuche nach diesen Richtungen, aber sie gehören nicht in diesen Zusammenhang.

Einige Mühe wurde darauf verwendet, die Schmelztemperatur von $Ab_3\,An_1$ festzulegen; die Versuche finden sich in der nachfolgenden Tabelle. Obgleich zwei Tage erforderlich waren, um die je für eine Bestimmung nötige Menge Material auszukristallisieren, besitzen die mitgeteilten Zahlen nur wenig Bedeutung, wie aus dem Vorhergegangenen klar sein wird.

Ab_3An_1.

Erstes Präparat.

Datum	Element	E. K. in Mikrovolt	Temperatur	Bemerkungen
23. November 1903	*A*		1325°	
25. „ „	*A*	13415	1336°	
28. „ „	*A*	13698	1359°	
26. Dezember „	*A*	13319	1328°	
14. Januar 1904	Nr. 3	13893	1370°	
			Mittel 1344°	

Zweites Präparat.

11. März 1904	*A*	13218	1320°	
14. „ „	Nr. 3	13469	1335°	
			Mittel 1329°	

Angenäherte Schmelztemperatur 1340°

$Ab_4\,An_1$. Bei $Ab_4\,An_1$ wurde ein dritter Beweis für die Identität der Zusammensetzung der zuerst erhaltenen Kristalle mit dem glasigen Rückstande erhalten. Die optische Identifizierung dieses Feldspates ist absolut. Wenn wir überhaupt Kristalle in einer Schmelze dieser chemischen Zusammensetzung erhalten konnten, würde dies aber ein Beweis sein für die Beziehung zwischen den festen und flüssigen Phasen in einem solchen Teil der Kurve, wo keine Schmelzpunkts- oder Dichtebestimmung für die Kristalle möglich war. Nach einigen Tagen nahezu ununterbrochenen Heizens bei einer Temperatur etwas unterhalb ihres vermutlichen Schmelzpunktes, wurden wenige Kristalle erhalten und als $Ab_4\,An_1$ erkannt.

Albit. Aus den Versuchen mit natürlichem Albit und Orthoklas, welche schon beschrieben wurden, und nach Beobachtung der Wirkung der zunehmenden Viskosität bei der Annäherung an das Albitende der Reihe der künstlichen Plagioklase, hatten wir keine Hoffnung, einen Schmelzpunkt in dem üblichen Sinne für eins von beiden zu finden. Es gelang uns aber, einen Punkt von irgendwelcher wirklichen Bedeutung in diesem Zusammenhang festzulegen. Die verschiedenen Versuche, welche an-

gestellt wurden, waren einfach darauf berechnet, möglichst viel Licht auf den Charakter der Änderung aus dem festen (kristallinischen) Zustand in den flüssigen in solch extrem viskosen Stoffen zu werfen. Die umgekehrte Änderung oder das Zurückkristallisieren solcher Stoffe aus der Schmelze (Erstarrungspunkt) ohne die Einführung modifizierender Bedingungen ist noch nicht ausgebildet worden. Die dazu nötige Zeit ist sicher sehr gross, wahrscheinlich viel grösser als die Klarlegung der Verhältnisse bei dem gegenwärtigen Stande des Experimentierens in diesem Gebiete wert ist.

Kristallinischer Albit ist unter Ausnahmebedingungen einige Male erhalten worden; von Hautefeuille[1]) durch Erhitzen eines sehr alkalireichen Aluminiumsilikates mit Natriumwolframat 30 Tage lang auf 900 bis 1000°; von Friedel und Sarasin[2]), welche eine Atmosphäre von Wasserdampf unter hohem Druck und einer mässig hohen Temperatur (ein wässerig-feueriger Fluss) anwandten; von J. Lenarčič[3]) bei gewöhnlichem Druck und hoher Temperatur durch Kristallisation aus einer Mischung von geschmolzenem Albit und Magnetit (1 Teil Magnetit, 2 Teile Albit, dem Gewichte nach) und von andern. Es mag beiläufig erwähnt werden, dass die zuletzt erwähnten beiden Prozesse die Viskosität auf eine ganz verschiedene Grössenordnung reduzieren, als sie reiner Albit besitzt; Magnetit schmilzt unter Bildung einer dünnen Flüssigkeit fast von der Konsistenz von Wasser und bildet sogar in einer 1 : 10-Lösung mit Albit noch eine leicht bewegliche Flüssigkeit. Wir bemühten uns, die Arbeit von Hautefeuille und Lenarčič teilweise zu wiederholen, aber wir waren gezwungen, eine systematische Untersuchung der Kristallisationsbedingungungen, welche die Hinzufügung anderer Komponenten oder aussergewöhnlicher Drucke enthielten, so lange zu verschieben, bis unser Plan etwas erweitert werden konnte.

Hautefeuille beschreibt seinen erfolgreichen Versuch als eine „Lösung" des alkalinischen Aluminosilikats in Natriumwolframat, aus welcher der Albit langsam nach langem Erhitzen auskristallisiert, aber er bemerkt, dass die Kristallisation nicht stattfindet, wenn die Mischung genügend weit erhitzt wird, dass die Komponenten der Beschickung zu einem homogenen Glase verschmelzen. In diesem Falle erhielt er ein glasiges weisses Email. Der Fall scheint daher nicht eine einfache Lösung gewesen zu sein, aus welcher dieselbe feste Phase immer wieder erscheint, wenn man gegebene Bedingungen von Temperatur und Kon-

[1]) Ann. de l'école normale supérieure (2) **9**, 363 (1880).
[2]) Bull. min. **158** (1879); **71** (1881).
[3]) Centralblatt f. Miner. **23**, 705 (1903).

zentration wiederholt. Im Gegenteil, wie Hautefeuille seinen Versuch beschreibt, bleiben die Komponenten des Albit als unabhängige feste Phasen, welche dann in irgend einer Weise durch die intermediäre Wirkung des geschmolzenen Wolframats verbunden werden.

Trotz der Tatsache, dass unser Interesse für den Augenblick sich auf die blosse Herstellung einer kleinen Menge chemisch reinen kristallinischen Albits beschränkte, versuchten wir nach den Angaben von Hautefeuilles' erfolglosem Versuche vorzugehen. Wir stellten zunächst ein chemisch reines Albitglas her, d. h. wir schmolzen die Komponenten zu einer homogenen Masse, ehe wir Wolframat hinzufügten. Dies Glas wurde dann fein gepulvert, mit einem Überschuss von gepulvertem Natriumwolframat vermischt und acht Tage lang auf 1000° gehalten, welches ungefähr die niedrigste Temperatur ist, bei welcher kristallinischer Albit eine Änderung bei der Einwirkung von Hitze zeigt (Sinterung). Nach dem Fortnehmen vom Ofen fand sich, dass Albit und Wolframat vollständig geschmolzen waren und sich in zwei unterschiedene Schichten geteilt hatten, entsprechend ihrem spezifischen Gewichte: das Albitglas war oben und zeigte keine Spur von Kristallisation. Darauf wurde eine zweite Beschickung vorbereitet mit nur 50% Wolframat, die, gepulvert und mechanisch vermischt wie vorher, 17 Tage lang auf 800° gehalten wurde. Diesmal hatten wir Erfolg. Nachdem das Natriumwolframat mit Wasser weggelöst war, kam der Albit als ein Pulver von ungefähr der Feinheit, zu welcher es ursprünglich gepulvert worden war, zum Vorschein, nur dass die Fragmente jetzt kristallinischer und anscheinend homogener Albit waren. Im Dünnschnitt unter dem Mikroskop schien es zu unserer Überraschung, als ob die ursprünglichen Glasfragmente der Form nach unverändert waren. Die Grenzflächen waren alle muschelige Brüche, wie sie vom Hammer herrühren, und waren augenscheinlich überhaupt nicht mit dem Wolframat in Lösung gewesen. Seine optischen Eigenschaften zeigten, dass es unzweifelhaft Albit sei, und das spezifische Gewicht war 2·605 (im Mittel) in ausgezeichneter Übereinstimmung mit den Ergebnissen von Hautefeuille selber.

Das Albitpräparat, das wir durch Erhitzen mit einem gleichen Gewicht Natriumwolframat synthetisch erhalten hatten, wurde zuerst durch gründliches Waschen mit warmem Wasser gereinigt, aber das genügte nicht, um alles Wolframat zu entfernen. Eine Bestimmung der Wolframsäure zeigte, dass noch 0·62% vorhanden waren, was mit 0·78% Natriumwolframat äquivalent ist. Nach dem Entfernen des Wassers durch sorgfältiges Erhitzen auf Dunkelrotglut wurde das Produkt einer mikroskopischen Prüfung unterworfen, welche zeigte, dass es völlig

kristallinisch und anscheinend homogen war. Bestimmungen des spezifischen Gewichtes ergaben 2·620 (vgl. Tabelle S. 53). Wenn dies richtig ist, erhalten wir bei 0·78% Natriumwolframat vom spezifischen Gewicht 4·2 die Zahl 2·607.

Ein Teil dieses Präparates wurde dann durch Schmelzen in Natriumbisulfat (Hautefeuille) einige Minuten lang bei möglichst niedriger Temperatur weiter gereinigt, wonach der Überschuss des Sulfats mit Wasser ausgezogen und das Produkt getrocknet (die Temperatur wurde bis auf Dunkelrotglut gebracht, um alles Wasser zu entfernen) und analysiert wurde.

	Gef.	Ber.
SiO_2	68·74	68·68
Al_2O_3	19·56	19·49
Fe_2O_3	—	—
Na_2O	11·73	11·83
SO_3	0·02	—
WO_3	0·16	—

Das spezifische Gewicht war jetzt 2·604; korrigiert man es wie vorhin wegen der zurückgebliebenen Spuren von Wolframsäure, die in der Form des Natriumsalzes angenommen wurde, so fällt der Wert auf 2·601.

Ein zweiter Teil desselben Albits wurde durch einen andern Prozess gereinigt. Statt des Schmelzens mit Natriumbisulfat wurde die gepulverte Probe zunächst eine kurze Zeit mit verdünnter (1 : 1) Chlorwasserstoffsäure digeriert, welche die Wolframsäure in Freiheit setzt. Der Überschuss der Chlorwasserstoffsäure wurde mit Wasser entfernt, die Wolframsäure mit Ammoniak und schliesslich der Überschuss des Reagens und das Ammoniumwolframat durch weiteres Waschen mit Wasser beseitigt. Nach dem Trocknen bei niedriger Rotglut hatte das Produkt folgende Zusammensetzung:

	Gef.		Ber.
SiO_2	68·91		68·68
Al_2O_3	18·95	19·13	19·49
Fe_2O_3	0·18		
Na_2O	11·59		11·83
WO_3	0·22		—
H_2O	0·13		—
	99·98		

Die Bestimmung des spezifischen Gewichts ergab 2·615, welche Zahl übergeht in 2·612, wenn die Korrektur für eine kleine Menge Natriumwolframat angebracht wird. Wenn, wie es nach der obigen Behandlung einfach möglich wäre, die Wolframsäure als Anhydrid vom spezifischen Gewichte 7·1 anwesend wäre, würde die Korrektion den

Wert auf 2·605 erniedrigen, was in ausgezeichneter Übereinstimmung mit den andern Bestimmungen ist.

Die Produkte beider Reinigungsmethoden wurden mit Hilfe des Mikroskops sorgfältig durchsucht, aber es konnte nicht festgestellt werden, welches reiner wäre. Weder das Schmelzen mit Natriumsulfat, noch die Behandlung mit Säure und Ammoniak schienen die Teilchen im geringsten geändert zu haben. Sorgfältig wurde nach opaken oder amorphen Stellen auf der Oberfläche der Körnchen gesucht, oder auf ein anderes Zeichen von Zersetzung geachtet, aber es fand sich nichts. Obgleich die chemische Analyse eine etwas höhere Reinheit für das erste Produkt angibt, das durch Schmelzen gereinigt wurde, sind doch die Unterschiede fast innerhalb der Fehlergrenzen und daher kaum schlüssig. Beide Pulver wurden für die Bestimmungen des spezifischen Gewichts feiner als gewöhnlich zerrieben, um Fehler zu vermeiden, die durch eine schwammige Struktur hervorgerufen werden könnten.

Kehren wir jetzt zu Hautefeuilles Ratschlägen zurück, so ist es klar, dass ein Glas von der Zusammensetzung des Albits wesentlich unter den Bedingungen, die er erhalten hatte, so gut oder besser homogen kristallisiert als die mechanisch gemischten Komponenten; aber die Rolle, die das Wolframat spielt, erfordert weiteres experimentelles Studium, bevor ein Schluss gezogen werden kann.

Ausser bei den Bestimmungen des spezifischen Gewichts machten wir alle folgenden Versuche mit natürlichen Proben des kristallinischen Albits und Orthoklases von wohlbekannten Fundstellen (ein Fragment des Mitchell Co.-Albits ist in Tafel I abgebildet). Wir sind dafür den Herren Dr. G. P. Merill vom Nationalmuseum und Dr. Joseph Hyde Pratt, State Mineralogist von North Carolina, zu Danke verpflichtet. Die Proben wurden mit grosser Sorgfalt ausgewählt, aber wie alle natürlichen Proben, enthielten sie andere Feldspate und Einschlüsse. Die Analysen folgen hier:

	Albit (*Amelia Co.*, Va. Nat. Mus.)	*Albit* (*Mitchell Co.*, N. C. Pratt)	*Orthoklas* (*Mitchell Co.*, N. C. Nat. Mus.)
SiO_2	68·22	66·03	65·49
Al_2O_3	19·06	20·91	17·98
Fe_2O_3	0·15	0·18	0·36
CaO	0·40	2·00	0·42
Na_2O	11·47	9·97	2·29
K_2O	0·20	0·70	12·95
H_2O	0·69	0·59	0·51
	100·19	100·38	100·00

Es mag daran erinnert werden, dass in den vorläufigen Versuchen (Seite 9 ff.) die Erwärmungskurve dieser natürlichen Feldspate keine Wärmeabsorption zeigte, die wir irgendwie entdecken konnten; unser erster Schritt war daher, herauszufinden, welcher Art der Vorgang war, wodurch eine Beschickung kristallinischen Albits oder Orthoklases amorph wird, ohne eine thermische Spur zu zeigen.

Wir bereiteten eine Beschickung Albitglas aus einer vorangegangenen Schmelze und pulverten sie auf „100 Maschen". In dieses Glaspulver wurde ein kleines Kristallfragment (vielleicht $2 \times 5 \times 10$ mm gross) von derselben ursprünglichen Probe und also von derselben chemischen Zusammensetzung neben dem Thermoelement eingebettet, wie in der Fig. 9 angegeben ist. Diese Beschickung wurde langsam auf genau 1200° erhitzt, langsam wieder abgekühlt, und dann wurden einige Dünnschliffe aus dem Kristallfragment und seiner unmittelbaren Umgebung angefertigt. Was das Mikroskop zeigte, kann am besten aus dem beifolgenden Bilde (Tafel III) ersehen werden: Gruppen von Kristallfragmenten von mikroskopischer Grösse, die ihre ursprüngliche Orientierung (Auslöschung) vollständig bewahrt hatten, dazwischen schmale Streifen von Glas, wo vorher Spalten und Risse gewesen waren, so dass ein vollständiges Netzwerk ohne eine Spur von Unordnung entstanden war. Es hatte beträchtliches Schmelzen stattgefunden, aber kein Fliessen. Auch hatte die Beschickung als Ganzes keine Bewegung gemacht, um die Form des einschliessenden Gefässes nach dem Zusammensintern anzunehmen (Fig. 10).

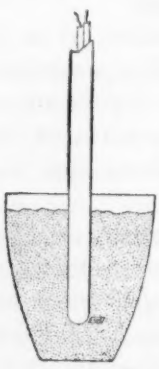


Fig. 9.
Albitkristalle eingebettet in eine Füllung von gepulv. Albitglas.

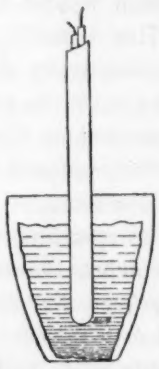


Fig. 10.
Dasselbe nach dem Erhitzen.

In der Vermutung, dass wir zufällig auf die angenäherte Schmelztemperatur erhitzt hätten, wurde eine neue Beschickung des gleichen Materials bereitet und derselbe Versuch sorgfältig wiederholt mit der Abweichung, dass die Temperatur auf 1206° gebracht und dort 30 Minuten lang gelassen wurde. Statt dass eine vollständige Schmelzung eingetreten wäre, sahen die Schliffe (Tafel IV) genau so aus wie im ersten Fall, nur dass die Glasstreifen etwas breiter waren und die Kristallfragmente relativ kleiner als vorher. Weitere Versuche unter denselben Bedingungen, wobei die Temperatur bei gleicher Dauer auf

1225 und 1250° (Tafel V) gebracht wurde, zeigten nur vorgerücktere Stufen desselben Prozesses. In dem letztern Fall waren die verbleibenden Kristallfragmente relativ sehr klein, verglichen mit den trennenden Glasstreifen, aber die Orientierung der dünnen Teilchen war noch völlig ungestört.

Als Ergebnis dieser Reihen von Dünnschliffen zeigt sich klar, dass wir hier eine ungewöhnliche Erscheinung vor uns haben: ein Fall einer kristallinischen Verbindung, die lange Zeit oberhalb ihrer Schmelztemperatur für einen gegebenen Druck fortbesteht. Albit- oder Orthoklasglas sintert bei 800° zusammen. Bei der Temperatur, bei der das Schmelzen begann, besteht also die Beschickung (unterhalb 1200°) aus Kristallfragmenten von mikroskopischer Grösse, eingebettet in eine grosse glasige Masse derselben Zusammensetzung und bekannter Temperatur. Diese Fragmente schmolzen so langsam während der 50°, die zwischen dem ersten Dünnschliff und dem letzten liegen, wobei ganz langsam geheizt (1° in zwei Minuten) und die obere Temperatur 30 Minuten lang konstant gehalten wurde, dass beträchtliche Teile zum Schlusse ungeschmolzen blieben. Fernerhin bestimmte uns die ausserordentliche Zähigkeit, von der weiter unten ein unmittelbarer Beweis gegeben werden wird, und die Abwesenheit jeder Störung in der Orientierung der Teilchen, welche ein Fliessen anzeigte, anzunehmen, dass die Glasstreifen wirkliches Schmelzen darstellten und nicht ein Hineinfliessen von Glas von aussen. Schliesslich zeigte der vollkommen homogene Charakter des Glases und die ungeänderte Erscheinung der Kristalle bei fortgesetzter Heizung keine Spur irgend einer chemischen Zersetzung.

In der Hoffnung, einen wertvollen Vergleichspunkt mit den Schmelzpunkten anderer Feldspate zu erhalten, wurde Zeit und Geduld auf Versuche gewandt, die tiefste Temperatur festzustellen, bei welcher ein sicheres Zeichen des Schmelzens auftritt. Wir dehnten einen einzelnen Versuch nicht länger aus als auf einen Tag, so dass unsere Resultate nicht für sich in Anspruch nehmen können, den niedrigsten Punkt festzulegen, bei welchem Albit schmilzt. Eine solche Bemühung mit einer natürlichen Probe, die bekanntermassen Verunreinigungen enthält, würde keinen Wert haben. Mitchell-Co.-Albit zeigte Spuren des Schmelzens nach vier Stunden bei 1100°. Unter hoher Vergrösserung erschienen die Kristallränder verwittert oder erweicht — stark ähnlich dem beginnenden Schmelzen von Eis an einer gefrorenen Fensterscheibe. Jene ausserordentlich feinen Zahnungen konnten bei exponierten Rändern durch den ganzen Schliff hindurch verfolgt werden. Bei 1125° (Tafel II, 600fach) gab ein vierstündiges Erhitzen unverkennbar Glas

in dünnen Blättchen und Streifen. Wie durch die schwarzen glasigen Teile angezeigt wird, hat das Schmelzen längs der Risse begonnen.

Die obigen Versuche mit dem Cloudland-Albit wurden vervollständigt, bevor wir das Material von der Amelia-Co. erhielten, aber das letztere erwies sich als so viel näher dem Typus eines reinen Natriumfeldspates, dass nahezu alle Versuche mit ihm wiederholt wurden, mit Ausnahme derjenigen, bei denen Kristallstücke in gepulverte Kristalle eingebettet waren. Wir fanden jedoch keine neue Tatsache; die Ergebnisse, die oben aufgezeichnet sind, erschienen in derselben Reihenfolge wieder, mit Ausnahme vielleicht, dass bei der Probe aus der Amelia-Co. das Schmelzen ein wenig schneller vor sich ging. So viel Schmelzung als nach einer halben Stunde bei 1200° bei der Amelia-Co.-Probe gefunden wurde, zeigte die Cloudland-(Mitchell-Co.-)Probe in derselben Zeit bei 1225°, was genügend durch die relativ grosse Menge Kalk (Anorthit) in dem letztern erklärt wird.

Da sowohl Zeit als auch Temperatur in die Abgrenzung des metastabilen Gebietes eingehen, schienen weitere Versuche bei Temperaturen über 1250° nichts zu der schon erhaltenen Kenntnis hinzuzufügen. Würde man die Anheizung sehr beschleunigen, so würden die Temperaturunterschiede innerhalb der Beschickung zu beträchtlich werden. Einige isolierte Kristallfragmente wurden in einer Orthoklasschmelze gefunden, welche auf 1400° für einen andern Zweck erhitzt worden war. Eine andere, welche nahezu 1500° erreicht hatte, zeigte keinen Orthoklas mehr, aber ein oder zwei winzige Quarzeinschlüsse, die ungelöst zurückgeblieben waren.

Wir machten einen rohen Versuch, auf folgende Weise einen deutlichern Begriff von der Viskosität dieser Feldspate bei ihrer Schmelztemperatur zu erhalten. Ein langer dünner Splitter von Albit (etwa $30 \times 2 \times 1$ mm) und einer von Orthoklas wurden von grössern Stücken abgetrennt, quer in kleine leere Platintiegel eingespannt und nebeneinander in den Ofen gebracht. Die Kristalle wurden drei Stunden lang auf 1225° erhitzt. Nach ihrer Fortnahme waren sie vollständig amorph (geschmolzen), aber hatten ihre Lage mit kaum einer Spur von Durchbiegung noch inne.

Nunmehr wurde eine Anzahl solcher Splitter vorbereitet, in derselben Weise befestigt und auf Temperaturen von 1200—1300° einige Augenblicke lang erhitzt. Bei der höchsten Temperatur wurde durch ein Loch in dem obern Teile des Ofens ein Platindraht eingeführt und als Last auf die Mitte der Kristallbrücken aufgelegt. Unter dieser Last gaben die teilweise geschmolzenen Splitter allmählich nach und kamen

aus dem Ofen in den verschiedenen Formen, wie sie in den Abbildungen wiedergegeben sind. Dünnschliffe daraus zeigten kein Auspressen des geschmolzenen Teils zwischen den Kristallfragmenten auf der Seite nach dem Krümmungszentrum zu, und keine offenen Risse nach der andern (Tafel VI). Es mag erwähnt werden, dass das Schmelzen auf der konvexen Seite begonnen hat, wo die Spannung am grössten war. Anderseits gab ein veränderlicher Auslöschungswinkel in einem nicht zerbrochenen Kristallfragment häufig einen untrüglichen Beweis von der Biegsamkeit des Kristalls ebenso wie des glasigen Anteils. Nach diesen qualitativen Versuchen darf man sicher sein, dass die Grössenordnung der Viskosität des geschmolzenen Teils (des Glases) dieselbe ist wie die Härte der Kristalle bei dieser Temperatur. Die Durchbiegung wird durch die gekrümmten Rissspalten gekennzeichnet. Tafel VI zeigt einen Splitter von Mikroklin, der auf 1200° unter Belastung erhitzt wurde. Die Durchbiegung zeigt sich in der Krümmung der Kristallkanten und der Rissspalten, die schwarzen Stellen sind Glas. Es ist interessant, zu beobachten, dass, während der Kristall völlig querüber geschmolzen ist, trotzdem keine Ortsveränderung der Spaltungsebene auftritt.

Tafel VII stammt von einer Beschickung der Zusammensetzung Ab_3An_1, welche auf 1375° erhitzt und völlig geschmolzen war. Man liess sie danach langsam im Ofen sich abkühlen. Am folgenden Tag wurde sie wieder auf etwa 1250° den grössten Teil des Tages über erhitzt. Aus der erhaltenen Masse wurde der Dünnschliff hergestellt. Beim ersten Anblick könnte es scheinen, als ob die Kristallisation vollständig sein müsste, nachdem die Masse im Ofen sich abgekühlt hatte und dann sechs Stunden lang auf eine Temperatur von 125° unterhalb seines Schmelzpunkts erhitzt worden war. Wie der Dünnschliff lehrt, wird das Gleichgewicht sehr langsam erreicht; eben haben sich erst Keime gebildet

Die vorerwähnten Versuche gaben ein klares Bild der Erscheinungen, die das Schmelzen des Albits und Orthoklases begleiten, und überzeugten uns, dass die Wärmeabsorption, welche eine Schmelzung begleitet, und welche wir vergebens auf den Erwärmungskurven in den frühern Versuchen gesucht hatten, uns bloss entschlüpft war, da sie sich über ein so langes Stück der Kurve erstreckte, dass sie nicht bemerkt werden konnte. Einige exakte Messungen der Temperaturänderungen von Minute zu Minute wurde daher unternommen in der Hoffnung, dass ein mit grösserer Einsicht unternommener Versuch erfolgreicher sein würde. Getrennte Beschickungen von Glas und von Kristallen derselben Zusammensetzung und desselben Gewichts wurden vorbereitet und in demselben Ofen mit demselben Strom erhitzt. Die spezifische Wärme

ist natürlich in beiden Fällen nicht identisch; aber die Kurven werden in der Form vergleichbar sein. Wir erwarteten, dass über 1100° an der einen Kurve eine Wärmeabsorption zu bemerken sein würde, welche der andern fehlte. Ein solches Kurvenpaar Nr. I, den Orthoklasmessungen entnommen, ist in Fig. 11 wiedergegeben, und scheint eine solche Absorption deutlich zu zeigen, wie sie sich von 1135 bis zu 1275° erstreckt. Die gestrichelte Linie zeigt den Verlauf der Kurve ohne die Absorption, abgeleitet aus der Glaskurve. Dieselbe Figur enthält noch zwei andere Kurven (Nr. II und III) in ähnlicher Behandlung, welche bei frischen Beschickungen desselben Materials, aber mit verschiedenen Erhitzungsverhältnissen erhalten wurden. Es mag bemerkt sein, dass die Absorption bei einer etwas niedrigern Temperatur bemerkbar wird, wenn die Erwärmung langsamer erfolgt.

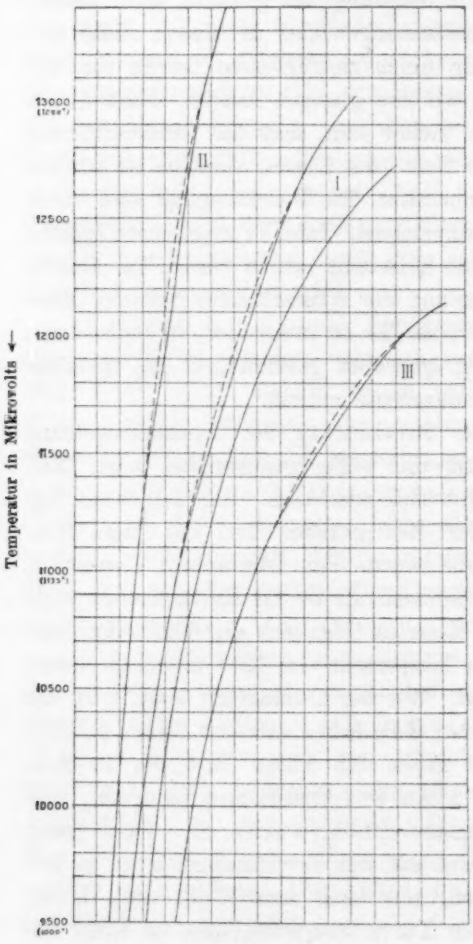


Fig. 11.
→ Zeit (1 Intervall = 10 Minuten). Kurven der Wärmeabsorption von schmelzendem Orthoklas.

Dieses merkwürdige Verhalten, welches an Verbindungen zutage tritt, die zu hyperviskosen Flüssigkeiten verschmelzen, scheint vorher noch nicht beobachtet worden zu sein und bietet mehr als gewöhnliches Interesse. Hier sind augenscheinlich kristallinische Stoffe, welche nicht nur über längere Zeitperioden bei Temperaturen weit oberhalb ihres Schmelzpunktes existieren können, sondern welche mit äusserster Langsamkeit in dem untern Teil dieses Instabilitätsbereiches schmelzen. Es würde sicher keine Übertreibung sein, zu sagen, dass der Albit, mit dem wir arbeiteten, einige Wochen gebrauchen

würde, um den amorphen Zustand zu erreichen, wenn die Temperatur konstant auf 1125° gehalten würde.

Eine interessante Frage steigt hierbei auf, nämlich die nach dem Zustand des kristallinischen Materials bei Temperaturen über seinem Schmelzpunkt. Es ist leicht zu begreifen, dass die Kristalle dort nur überhitzt sind, ohne eine ihrer Eigenschaften als fester Stoff zu verlieren, und dass sie so ein Analogon zu den überhitzten Flüssigkeiten darstellen. Für die Umwandlung eines festen kristallinischen Stoffs in eine andere Kristallform ist eine solche Überhitzung lange bekannt. Die Änderung ist abhängig von Temperatur und Druck, wie eine gewöhnliche Schmelzung, aber es ist möglich, die Umwandlungstemperatur nach jeder Richtung zu überschreiten. Dies muss dem Umstand zugeschrieben werden, dass die molekulare Bewegung bei festen Stoffen so stark erschwert ist, und diese Erschwerung der molekularen Bewegung dürfte in keinen wesentlichen Einzelheiten sich von der Ultraviskosität unterscheiden.

Anderseits scheint keine Verletzung eines bekannten Prinzips vorzuliegen, wenn man Fälle eines instabilen Gleichgewichts annimmt, in welchen die Molekeln einer Flüssigkeit wie in einem Kristall orientiert sind. Maxwells Dämonen könnten sie leicht richten wie eine Schar Fische, und es gibt keinen augenscheinlichen Grund, warum die Fluidität dadurch zerstört werden sollte. Hätte solch eine Anordnung das Potentialminimum, so würde die Masse ein flüssiger Kristall sein. In dem angenommenen Falle würde ein solcher Stoff einen Schmelzpunkt besitzen, der von der Temperatur und vom Druck abhängig ist, auf welchen aber Maxwells Definition[1]) eines festen Stoffs — dass seine Viskosität unendlich sei — nicht mehr passen würde, obgleich die Desorientierung bei extremer Viskosität auf eine beträchtliche Zeit hinaus nicht sichtbar zu werden braucht. Ein solcher Schmelzpunkt würde nur unter den grössten Schwierigkeiten bestimmbar sein, denn alle Funktionen — mechanische, thermische oder elektrische — welche beim Schmelzpunkt gewöhnlich plötzlich unstetig werden, würden gleichfalls machtlos sein, eine Zustandsänderung bei einer solchen extremen molekularen Trägheit zu definieren.

In Stoffen, wie diese, welche bei Temperaturen des elektrischen Bogens noch zähe sind, ist die Schärfe eines Minimums, das auf Wärmeabsorption zurückzuführen ist, z. B. nicht abhängig von der Grösse dieser gesamten Absorption, sondern auch von der Geschwindigkeit, mit welcher die zugrunde liegende Änderung sich vollzieht. Im Albit und Orthoklas ist die Geschwindigkeit dieser Änderung sehr klein.

[1]) Scientific Papers **2**, 620.

Spezifisches Gewicht. Das Studium der spezifischen Gewichte lieferte ein interessantes Resultat, was man nicht vorausgesehen hatte. Die künstlichen Feldspate, die chemisch rein und homogen sind, ergaben ein völlig definiertes spezifisches Gewicht, welches mit grosser Genauigkeit bestimmt werden konnte, wenn die Probe völlig kristallisiert war. Waren noch glasige Einschlüsse vorhanden, dann waren die Ergebnisse natürlich veränderlich und alle zu niedrig. Es wurde erwartet, dass das spezifische Gewicht reiner, durchsichtiger und blasenfreier Gläser, wie sie es bei den mehr Kalk enthaltenden Gliedern der Reihe sind, Werte liefern würde, die mehr oder weniger mit dem Abkühlungsverhältnis variierten, aber es zeigte sich, dass dies nicht der Fall war. Unsere Ergebnisse variierten nicht mehr als zwei Einheiten in der dritten Dezimale bei demselben Präparat, sogar bei den kalkreichern Feldspaten, bei denen abgeschreckt werden musste, um die Schmelze unkristallisiert zu gewinnen.

Die Bestimmung der spezifischen Gewichte ist ein alltäglicher Gegenstand, aber wir haben gefunden, dass die gewöhnlichen Methoden so leicht durch schwere Fehler entstellt werden können, dass wir ein paar nützliche Einzelheiten zu geben wagen. Der Irrtum, der von der Verdampfung von Wasser um den Stopfen des Pyknometers herrührt, ist sehr viel geringer bei fein eingeschliffenen Stopfen als bei grobem Schliff; und wird der Stopfen leicht eingefettet, ehe die letzte Wägung vorgenommen wird, dann wird ein Fehler aus dieser Quelle kaum die dritte Dezimale bei einem 25 ccm fassenden Pyknometer berühren. Die einfachste Form der Flasche mit einer kleinen Kapillaröffnung im Stopfen ist nach unserer Schätzung einer andern mit Thermometer weit überlegen. Temperaturschwankungen sollten durch einen Thermostaten unschädlich gemacht werden.

Zur Entfernung der Luft aus der gepulverten Beschickung benutzten wir den Rat von G. E. Moore[1]) mit einer kleinen Abänderung, wie sie in der Fig. 12 zur Abbildung gebracht worden ist. Die Blase *A* enthält ausgekochtes Wasser. Wenn der Apparat evakuiert ist, lässt man das Wasser in das Pyknometer mit der Beschickung zurückfliessen; darauf wird durch Klopfen und Erwärmen in Wasser von 40°, um innen ein Versieden hervorzurufen, die Luft vollständig entfernt. Das Material, was aus der Flasche geworfen wird, wenn das Sieden heftig wird, wird dann aus dem Rohr *b* mit ausgekochtem Wasser zurückgewaschen, und irgend kleine zurückbleibende Teilchen werden in eine tarierte Schale gespült und schliesslich gewogen. Es ist sehr wichtig,

[1]) Journ. f. prakt. Chemie **2**, 319 (1870).

dass auch nicht das kleinste Körnchen in die geschliffene Verbindung zwischen Hals, Material und Stopfen des Pyknometers gerät. Um dies zu vermeiden, wischt man den Hals mit Filtrierpapier vor dem Zustopfen aus und verbrennt dies in einer tarierten Schale. Wenn das Pulver sehr fein ist, so ist zu raten, dass man das gefüllte Pyknometer einige Stunden lang in den Thermostaten stellt, damit das Material sich setzt. Mit einem 25 ccm fassenden Pyknometer und 5—10 g Material liefert diese Methode gewöhnlich übereinstimmende Resultate bis zur dritten Dezimale, und der Fehler aus allen Ursachen sollte niemals grösser sein als eine Einheit der vierten Stelle. Eine Bestimmung mit dieser Genauigkeit unterliegt natürlich der Korrektion wegen des Auftriebs, und alle folgenden Zahlen sind danach korrigiert worden.

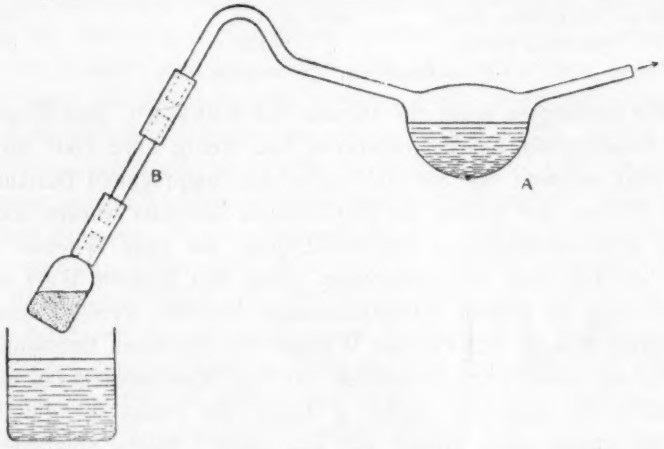


Fig. 12.
Apparat zur Bestimmung des spezifischen Gewichts.

Es gibt noch einen Fehler, dem genaue Bestimmungen des spezifischen Gewichts von gepulverten Mineralien unterworfen sind, wenn nicht geeignete Vorsichtsmassregeln getroffen werden. Dadurch, dass man die Proben für die Dauer des Zerreibens der Luft aussetzt, gibt man Gelegenheit zur Kondensierung von so viel atmosphärischer Feuchtigkeit auf die Körnchen, dass sie die Wägung in Luft beeinflusst. Der Betrag variiert messbar mit der Grösse der Körnchen, wie dies aus den nachfolgenden Daten klar werden wird, und wahrscheinlich auch mit dem Sättigungsgrade der Atmosphäre und der Expositionszeit.

Aus den letzten beiden Gruppen der Tabelle geht hervor, dass die Feuchtigkeit in ausgewählten Portionen derselben Probe mit der Feinheit variiert.

Bestimmung der Feuchtigkeit in 1 g gepulverten Minerals nach dem Liegen an der Luft.

Mineral	Feinheit des Korns (Maschen)	Feuchtigkeit
Orthoklas (natürliches Glas)	< 150	0·0061 g
Ab_1An_5 (künstliches Glas)	ausgewählt, grob	0·0000 g
„ (künstlicher Kristall)	< 100 > 120	0·0010 g
Ab_1An_1 (künstliches Glas)	< 100 > 120	0·0007 g
„ (künstlicher Kristall)	< 100 > 120	0·0010 g
Ab (natürlicher „)	grob	0·0006 g
„ („ „)	< 150	0·0069 g
Orthoklas (natürlicher Kristall)	< 120 > 150	0·0011 g
„ (dieselbe Probe)	< 150	0·0031 g
„ („ „)	noch feiner	0·0059 g
Orthoklas (künstliches Glas)	alles < 150	0·0065 g
„ (dieselbe Probe)	„ > 150	0·0022 g

< = feiner als, > = gröber als.

Wir bestätigten auch die Angabe von Bunsen[1]), dass diese adsorbierte Feuchtigkeit bei Temperaturen von wenig über 100° nicht entfernt wird, sondern 600 bis 800° erfordert, entsprechend Dunkelrotglut. Einige Proben, für welche die Feuchtigkeit bestimmt worden war, wurden in korkverschlossenen Probierröhrchen ein paar Wochen beiseite gelegt, wonach eine Neubestimmung genau den frühern Wert ergab.

Es mag in diesem Zusammenhange bemerkt werden, dass diese gemessenen Mengen adsorbierten Wassers von derselben Grössenordnung sind wie die gewöhnlich erhaltenen für den Wassergehalt bei Feldspatanalysen[2]), wo natürlich wieder je feiner die Probe für die Analyse zerrieben wurde, umso grösser der aus dieser Ursache mögliche Fehler ist. Es kann sein, dass ein Teil und gelegentlich alle Feuchtigkeit, die gewöhnlich in den Analysen gefunden wird, adsorbiert war, und die Bezeichnung ihrer Anwesenheit im Mineral ein Irrtum ist.

Die Zahl der Feldspate, von denen Bestimmungen des spezifischen Gewichtes ausgeführt werden konnten, war nur durch die Möglichkeit begrenzt, eine vollständige Kristallisation innerhalb einer angemessenen Zeit zu erhalten. So wurde Ab_2An_1 viele Male erhitzt, ehe ein konstanter Wert erreicht wurde. Ab_3An_1 erforderte 17 Tage, und Ab_4An_1 war bei keinem unserer Versuche völlig kristallisiert. Kristallinischer Albit wurde unter andern Bedingungen erzeugt.

Die spezifischen Gewichte der Gläser und so vieler kristallinischer

[1]) Wied. Ann. **24**, 327 (1885).

[2]) Dana, System of Mineralogy (6. Ausg.) 314 ff.

Mischungen als wir erhalten konnten, sind weiter unten zusammengestellt.

Sintern. Gelegentlich unserer Arbeit über die Beziehung zwischen den Feldspaten machten wir eine grosse Menge Beobachtungen über das Sintern von gepulverten Mineralien, kristallinischen wie glasigen, natürlicher wie künstlicher Zusammensetzung. Trotzdem die Resultate uns nicht in den Stand gesetzt haben, positive Schlüsse von Wichtigkeit zu ziehen, so sind sie doch einer Bemerkung im Vorübergehen wert. Beim kristallinischen Borax und den meisten Kalkfeldspaten, die wir ganz frei von Glas bekommen konnten, beobachteten wir kein Sintern, auch nicht bei sehr feingepulvertem Material, bis das Schmelzen begann. Kristallinischer Fluorit sintert etwa 300° unterhalb seiner Schmelztemperatur dicht zusammen, aber es konnten Säuredämpfe während des Erhitzen nachgewiesen werden und in dem gesinterten Produkt freier Kalk (1 %), ein Zeichen, dass die Beschickung Zersetzung erleidet, bevor der Schmelzpunkt erreicht wird. Natürlicher kristallinischer Albit (Mitchell Comp.), fein gepulvert und erhitzt, sintert leicht bei 1000°; eckige Stückchen waren abgerundet, und eine beginnende Schmelzung schien in den Dünnschliffen unverkennbar. Aber wenn ein kleines Fragment in die Beschickung wie vorher beschrieben eingelagert, und ein Dünnschliff davon an einer Stelle untersucht wurde, wo das Mineral ersichtlich frei von Einschlüssen war, waren wir nicht imstande bei 1100° Spuren beginnender Schmelzung zu entdecken. Die geringe Menge eingeschlossenen Materials (vgl. die Analysen) schienen für ein um 100° tieferes Sintern der ganzen Masse zu genügen, wenn sie in der Beschickung durch Verreiben verteilt war.

Obgleich diese Beobachtungen an einer begrenzten Gruppe von Stoffen gemacht worden waren, führten sie doch zu der Annahme, dass ein trockenes kristallinisches Pulver, in welchem keine chemische Reaktion stattfindet, und welches frei von Glas und Einschlüssen ist, nicht sintern wird. Anderseits aber beginnen gepulverte glasige Materialien, allein oder bei Gegenwart von Kristallen in relativ kleiner Menge einige 100° unter dem Schmelzpunkt der Kristalle derselben Zusammensetzung zu sintern. Alle Feldspatgläser sinterten zwischen 700 und 900°, wobei die Feinheit des Pulvers eher der Hauptfaktor zu sein schien als die chemische Zusammensetzung — je feiner das Pulver, desto früher tritt Sintern ein. Wir waren nicht imstande in irgend einem Falle eine Wärmeabsorption zu entdecken, die dem Sintern entspräche.

Wir machten wiederholte Versuche, einen bestimmten Sinterpunkt, der für ein bestimmtes Material charakteristisch wäre, mittels fortlaufen-

der Messungen der elektrischen Leitfähigkeit festzulegen, aber sie zeigten alle, dass ein solcher Punkt nicht existierte. Die Leitfähigkeit eines trockenen Pulvers nimmt zu, nachdem das Sintern angefangen hat, und könnte also eine sehr empfindliche Probe abgeben; aber die Erscheinung ist ganz und gar allmählich, sogar bei einem kristallinischen Feldspat mit einem geringen Prozentgehalt an Glas. Wir beabsichtigen, diese Beobachtungen auf andere Stoffe auszudehnen.

Schlussfolgerungen. Es bleibt uns nun noch übrig, die Ergebnisse zusammenzustellen und solche Schlüsse daraus zu ziehen, wie sie gerechtfertigt erscheinen.

1. Wenn die Schmelzpunkte in ein System eingetragen werden, in dem sie die Ordinaten sind, während die prozentuale Zusammensetzung der verschiedenen Feldspate die Abszissen bilden (Fig. 13), so

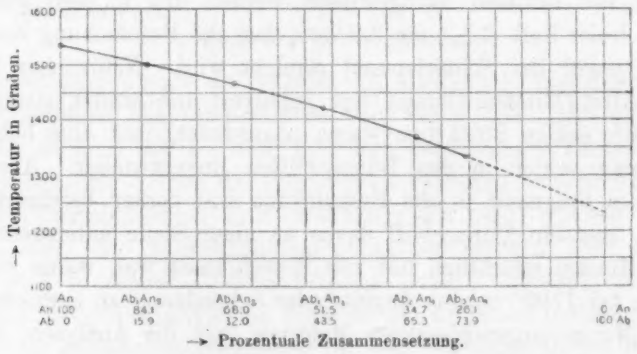


Fig. 13.

Kurve der Schmelztemperatur von Natron-Kalk-Feldspaten.

entdecken wir innerhalb der Genauigkeitsgrenzen der Messungen bei diesen Temperaturen eine nahezu lineare Beziehung: der Schmelzpunkt ändert sich sehr nahe proportional mit der Zusammensetzung. Wir haben kein Maximum, kein Minimum, keine Kurvenverzweigung, denn aus jeder Schmelze scheidet sich die feste Phase mit derselben Zusammensetzung ab wie die glasige Mutterlauge. Man erinnert sich, dass dies bei Ab_1An_5 durch Trennung und Analyse der beiden festen Phasen bewiesen wurde; bei Ab_1An_2 wurde beim ersten Abkühlen eine teilweise Kristallisation herbeigeführt und der Rückstand durch darauf folgendes Wiedererhitzen und Abkühlen zur Kristallisation gebracht, wobei sich die beiden Gruppen von Kristallen als optisch identisch erwiesen; eine Menge von Ab_4An_1, welcher Feldspat auf optische Weise absolute Identifizierung erlaubt, wurde aus einer Schmelze dieser Zusammensetzung auskristallisiert und leicht erkannt. Überdies wurde in

gleicher Weise der Beweis geliefert, dass immer dieselbe Phase sich abschied.

Nach diesen Erfahrungen scheint die Beziehung zwischen den Feldspaten eine einfach additive zu sein, in welcher flüssige und feste Phasen von gleicher Zusammensetzung in allen Verhältnissen der Komponenten beständig sind und sich wie eine Reihe von besondern Feldspaten verhalten. Aber sobald wir sie mit Bezug auf die Lösungsgesetze und die Phasenregel betrachten, kann sie nicht in dieser einfachen Weise erklärt werden.

Vor allen Dingen lehrt uns die Phasenregel sofort, dass wir keine wirkliche Verbindung zwischen den Komponenten Albit und Anorthit haben können, denn eine solche Verbindung würde eine Komponente mehr und eine Phase mehr in jeder Lösung bedeuten, ehe sich Gleichgewicht herstellt. Überdies, wenn das Gemisch nicht eutektischen Charakters ist, würde die Komponente (Albit oder Anorthit), welche zufällig im Überschuss ist, in jedem Falle auskristallisieren, wodurch eine fortwährende Änderung in der Zusammensetzung des restbleibenden Glases verursacht würde, solange bis das eutektische Verhältnis erreicht ist, und die resultierende Beschickung würde nur Kristalle einer Komponente (oder im Falle einer Hysteresis beider) und das eutektische Gemisch enthalten. Unsere Kurve ist zusammenhängend, und die resultierenden Beschickungen sind homogen für alle Verhältnisse der Komponenten. Lanes[1]) Vermutung, dass die triklinen Feldspate eine eutektische Reihe bilden, in welcher das eutektische Verhältnis bei oder nahe bei Ab_2An_3 liegt, wird daher durch unsere Versuche nicht gestützt.

Lassen wir die eutektische Mischung beiseite, und gehen wir über zu Lösungen von Komponenten, welche in vielen oder allen Verhältnissen mischbar sind, so finden wir eine kleine Zahl von Beispielen, hauptsächlich organische Verbindungen, welche als Typen von Roozeboom, Küster, Bodländer, Garelli, Bruni, van Eyk u. a. untersucht wurden, und unter welche auch unsere Reihe zu gehören scheint.

Lösungsgesetze. Vom physikalisch-chemischen Standpunkte ähnelt der Fall, den wir jetzt unter den Händen haben, dem Problem Küsters[2]) vom Jahre 1891. Seine Messungen wurden mit Mischungen organischer Verbindungen von niedrigem Schmelzpunkt angestellt, während die unserigen eine Maximaltemperatur von 1532° erreichen; aber wir haben zwischen Albit und Anorthit eine ganz ähnliche Reihe von festen Lösungen,

[1]) Lane, Journ. of Geology (2) **12**, 83.
[2]) Diese Zeitschr. **8**, 577 (1891).

deren Schmelzpunkte[1]) in nahezu linearer Beziehung zu dem Prozentgehalte der beiden Komponenten stehen, welche in ihre Zusammensetzung eingehen.

Diese einfache lineare Beziehung wurde von Küster vollkommener Isomorphismus genannt, und er formulierte die „Regel", welche seitdem seinen Namen getragen hat, dass der Erstarrungspunkt eines isomorphen Gemisches auf einer Geraden liegt, welche die Schmelzpunkte der Komponenten verbindet, und aus der prozentualen Zusammensetzung des Gemisches berechnet werden könne. Wenn diese Linie sich ein wenig konkav oder konvex erwies, wie sie es in den meisten Fällen ist, wurde unvollkommener Isomorphismus als die Ursache bezeichnet. Gegen diese Regel wurde ein Einwand von Garelli[2]) erhoben und von Bodländer[3]) ausgearbeitet. Wenn die feste Lösung sich wie andere Lösungen beträgt, kann eine kleine Menge der Komponente *B* zur Komponente *A* hinzugefügt, den Erstarrungspunkt von *A* nur erniedrigen

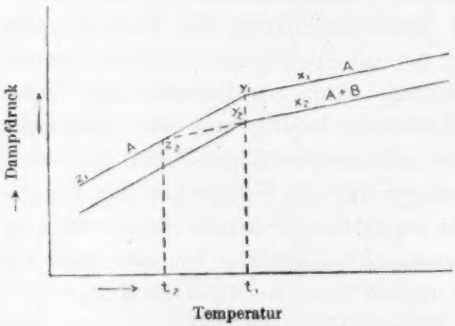


Fig. 14.

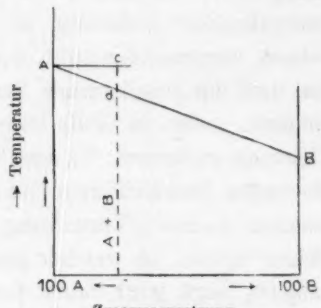


Fig. 15.

wenn die feste Phase reicher an *A* ist als die flüssige Phase. Die Überlegung ist folgende (Bodländer): Es sei x_1 (Fig. 14) die Dampfdruckkurve der Komponente *A* im flüssigen Zustande, y_1 der Erstarrungspunkt (t_1) von *A*, und x_1 sei die Dampfdruckkurve des festen *A*. Wenn jetzt eine kleine Menge von *B* hinzugefügt wird, und die feste Phase, welche auskristallisiert, dasselbe Verhältnis von *A* und *B* enthält, wie das flüssige Gemisch, in welchem es sich bildete, müssen die Dampfdrucke der flüssigen und der festen Phase gleichmässig erniedrigt

[1]) Küster mass Erstarrungspunkte; aber wir haben oben auseinandergesetzt, dass auch solche Messungen zu keinem positiven Resultat bei Flüssigkeiten von solcher Zähigkeit wie die Feldspate sind, führen, bei welchen sich während der Erstarrung kein Gleichgewicht einstellt. Unterkühlung trat in allen Fällen Küsters selten auf.

[2]) Gazz. chim. Ital. **26**, 263 (1894).

[3]) Neues Jahrbuch f. Miner., Beilage, **12**, 52 (1899).

worden sein, und der Erstarrungspunkt wird auf y_2 fallen mit derselben Temperatur t_1 wie das reine Lösungsmittel. (Gleichheit von Dampfdruck in der festen und flüssigen Phase bestimmt die Temperatur der Zustandsänderung.) Wenn A allein aus $A+B$ auskristallisiert, wird sich die Dampfdruckkurve bis x_2 fortsetzen, und die Erstarrungstemperatur fällt auf t_2; während, wenn die feste Phase beide Komponenten enthält, aber an A reicher ist als die flüssige Phase, die Erstarrung an einem zwischenliegenden Punkte eintreten wird.

Fig. 15 wird dazu dienen, den widerspruchsvollen Charakter der aufgeworfenen Frage zu zeigen. Die Ordinaten stellen Temperaturen dar, und die Abszissen den Prozentgehalt von A und B. Küster findet seine festen und flüssigen Phasen der Zusammensetzung nach innerhalb der Grenzen der Versuchsfehler identisch, und die Erstarrungstemperatur auf der Linie $A\overset{\bullet}{B}$ an einem Punkte, der aus den Anteilen der Komponenten berechnet werden kann, bei d zum Beispiel. Aber die Gesetze der verdünnten Lösungen sagen uns, dass, wenn die Phasen der Zusammensetzung nach identisch sind, der Erstarrungspunkt von $A+B$ auf c fallen muss, d. h. in derselben Höhe bleiben muss wie für reines A.

Die Temperaturen, bei welchen Küsters Beobachtungen gemacht worden sind, und die Sorgfalt seiner Versuche lassen keinen Zweifel an der Gültigkeit der experimentellen Tatsache. Auch kann nicht eingewendet werden, dass Küsters Lösungen nicht genügend verdünnt gewesen seien, um die wahre Beziehung erkennen zu lassen, denn die Beobachtungen an Naphtalin und β-Naphtol sind von Bruni[1]) mit sehr verdünnten Lösungen der einen Komponente in der andern wiederholt und völlig bestätigt worden.

Nun gelten die Lösungsgesetze für feste Lösungen sogar für mässig hohe Konzentrationen (Bodländer), wenn die Komponenten nicht isomorph sind, und anderseits folgen sogar isomorphe flüssige Kristalle der Küsterschen Regel mit grösserer Annäherung als den Lösungsgesetzen.

Eine ausgedehnte Diskussion der vorhandenen Daten von diesem Standpunkt aus würde uns in unnütze Einzelheiten führen, aber es kann keine Frage sein, dass Küsters Regel die Daten, welche mit isomorphen Mischungen erhalten wurden — wenigstens angenähert —, darstellt, während die Gesetze der verdünnten Lösungen bei der Anwendung hierauf anscheinend versagen. Anderseits lässt die Regel keine theo-

[1]) Atti della Reale Accademia dei Lincei (5) **7**, 138 (1898).

retische Ableitung zu. Van't Hoff[1]) rät, mit dem Urteil auf die Ansammlung weiterer Daten zu warten, und deutet an, dass die grosse Ähnlichkeit chemischer Zusammensetzung und molekularer Struktur in Verbindungen, welche isomorphe Mischungen bilden, ihnen eine ungewöhnlich enge Sonderbeziehung verleiht, und dass ihr Einfluss aufeinander eine einfache theoretische Behandlung sehr erschweren mag.

Von diesem Standpunkt aus betrachtet, ist unser Fall besonders interessant, aber er legt eher Nachdruck auf die Schwierigkeit, als dass er zur Lösung beiträgt: denn 1. die chemischen Reaktionen von Albit und Anorthit sind nicht derart, dass sie eine nahe Analogie zwischen ihnen beweisen oder nicht beweisen; ein Vergleich ihrer Formeln spricht sicherlich nicht für eine Isomorphiebeziehung zwischen ihnen. Wenn ihre Formelgewichte wirkliche Molekeln darstellen, besitzen sie dieselbe Zahl Atome auf die Molekel ($NaAlSi_3O_8$, $CaAl_2Si_2O_8$), und die Gruppe Si_2O_8 ist ihnen gemeinsam, aber die verbleibenden Atome für sich genommen sind nicht gegenseitig ersetzbar. 2. Die Schmelzpunkte der Komponenten in der Feldspatreihe liegen sehr weit auseinander — mehr als 300° —, während Küsters organische Gemische alle innerhalb eines engen Temperaturintervalls (2 bis 56°) liegen. Aus Gründen, welche nachher angegeben werden, haben sowohl Garelli[2]) wie Roozeboom ausgeführt, dass je weiter auseinander die Schmelzpunkte der Komponenten liegen, um so unwahrscheinlicher die lineare Beziehung sei. 3. Die Homogenität der festen Phasen ist mittels optischer Prüfung der Dünnschliffe innerhalb 1% sicher gestellt. Überdies zeigten getrennte chemische Analysen der festen und flüssigen Phase bei der Mischung Ab_1An_5 als in einem ausnehmend günstigen Falle die Identität der Zusammensetzung noch deutlicher.

Insgesamt wird es unwahrscheinlich, dass die Lösungsgesetze angesichts eines so strittigen Falles sich anwenden lassen.

Wenn es sich als schwierig erwiesen hat, die isomorphen Mischungen mit den allgemeinen Lösungsgesetzen in Übereinstimmung zu bringen, so ist eine höchst befriedigende theoretische Ableitung der Gleichgewichtsbedingungen in solchen Gemischen von Roozeboom gegeben worden. Es ist dazu kein anderes Prinzip nötig als der zweite Hauptsatz der Thermodynamik, wie er von Gibbs auf Lösungen angewendet wurde: ein System von Stoffen wird für einen bestimmten Druck im Gleichgewichte sein, wenn das thermodynamische Potential (die ζ-Funk-

---

[1]) Vorlesungen über theoret. und physik. Chemie 1901, II. Teil, 64.

[2]) Loc. cit.

tion) des Systems ein Minimum ist. Das Darstellungsschema ist das graphische von Ryn van Alkemade[1]) und ist selber ein mächtiges Hilfsmittel bei der Analyse dieses Gebietes.

Roozeboom unterscheidet drei allgemeine Klassen isomorpher Mischungen:

1. Die Komponenten sind in allen Verhältnissen von 0 bis 100 % mischbar, sowohl in der festen wie in der flüssigen Phase.
2. Die Mischbarkeit ist auf bestimmte Konzentrationen beschränkt.
3. Es tritt mehr als ein Kristalltypus auf.

Bei den Feldspaten befinden wir uns ausschliesslich in der ersten Klasse, aber hier unterscheidet Roozeboom auch drei mögliche Typen.

---

[1]) Diese Zeitschr. **11**, 289 (1893). Wenn man von den Ratschlägen von Vogt absieht, auf welche Bezug genommen wurde, scheint diese Methode bisher für das Studium von Mineralösungen nicht benutzt worden zu sein. Ein kurzer Umriss mag daher hier wiedergegeben werden.

In einem System rechtwinkliger Koordinaten (Fig. 16) mögen die Ordinaten das Potential eines bestimmten Systems (Gibbs' ζ-Funktion, nicht unmittelbar messbar) und die Abszissen die Anzahl g-Molekeln des Lösungsmittels sein (Wasser z. B.), die eine g-Molekel Lösung enthalten. In andern Worten, jeder Punkt der Kurve stellt eine Lösung dar, deren Konzentration die x-Achse, und deren Potential die y-Achse bildet. Die Bedingungen: Druck und Temperatur werden für einen bestimmten Teil des Diagramms als konstant angenommen.

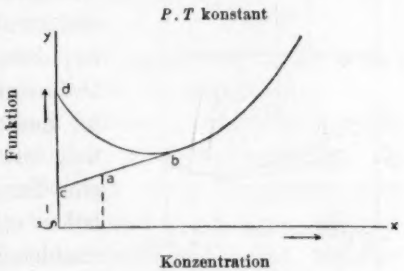


Fig. 16.

Jede solche Kurve für Stoffe, die in allen Verhältnissen mischbar sind, wird konvex nach unten sein, sonst gäbe es einen bestimmten Punkt auf der Kurve, der nicht ein Minimalpotential für eine bestimmte Zusammensetzung darstellen würde, und die Lösung würde in zwei sich zu trennen streben, deren mittleres Potential niedriger sein würde.

Die Bedingung für das Gleichgewicht zwischen einer solchen Lösung und ihrer festen Phase (reines Salz) kann nun leicht gefunden werden. Man trage auf der ζ-Achse eine Strecke ab, die gleich dem Potential des festen Salzes ist, und ziehe von dem so erhaltenen Punkte eine Tangente an die Kurve. Diese Tangente ist der Ort des Minimalpotentials (bei stabilen Systemen) für irgend eine Zusammensetzung. Im Punkte a z. B. haben wir eine gesättigte Lösung, welche die Zahl von g-Molekeln Lösungsmittel, wie sie durch die entsprechende Abszisse angegeben wird, und Salz im Verhältnis $ac:cb$ enthält, während der Rest des Salzes in der festen Phase zurückbleibt. Bei b haben wir die gesättigte Lösung; auf der Kurve links von b übersättigte, rechts ungesättigte Lösungen. Mit wachsender Temperatur ändert sich die Form der Kurve, c nähert sich d, dem Schmelzpunkt des Salzes.

Typus I. Schmelz- (oder Erstarrungs-)punkte der Mischung liegen auf einer stetigen Kurve, welche die Schmelzpunkte der Komponenten verbindet und weder ein Maximum, noch ein Minimum hat.

Typus II. Die Kurve enthält ein Maximum.

Typus III. Die Kurve enthält ein Minimum.

Diese Typen sind für den Augenblick rein hypothetisch und sind das Produkt der analytischen Methode, doch sind sie im Begriffe sehr bald für verschiedene isomorphe Paare von Schülern von Roozeboom und von andern verwirklicht zu werden.

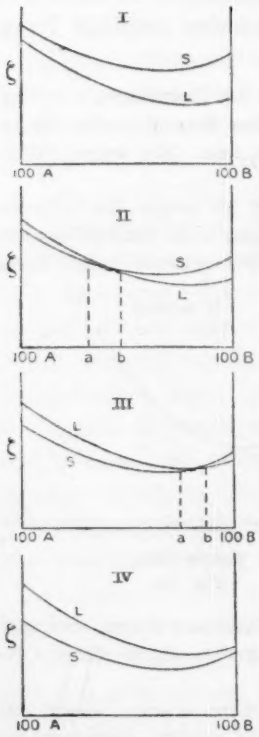


Fig. 17.

Die Methode der Überlegung, welche diese drei möglichen Typen liefert, soll kurz mit Hilfe der graphischen Analyse van Alkemades beschrieben werden.

Bezeichnen wir das Potential ζ einer bestimmten Mischung durch die Länge der Ordinate (Fig. 17) und die Zahl der Molekeln von A und B durch Unterteilung der horizontalen Achse ($A + B = 100$) im selben Verhältnis, nehmen ferner Atmosphärendruck und konstante Temperatur für jedes Diagramm an, dann stellt jeder Punkt innerhalb der Ordinaten eine bestimmte Phase von bekannter Zusammensetzung und bekanntem Potential dar. Nehmen wir nun (Roozeboom) eine Temperatur über dem Schmelzpunkt der höher schmelzenden Komponente, so kann, unabhängig von der Zusammensetzung, nur die flüssige Phase stabil sein. Stellt die Potentialdifferenz ein Mass der Tendenz sich zu ändern dar, und ist die Tendenz jeder Änderung nach einem Minimum des Potentials gerichtet, so wird für diese Temperatur jede Änderung nach der Flüssigkeit hin gerichtet sein, und das Potential eines festen Stoffes, wenn einer vorhanden wäre, würde für alle Zusammensetzungen grösser sein als das der Flüssigkeit, daher wird die Kurve S (fest) überall oberhalb der Kurve L (flüssig) liegen.

Angenommen, das Potential werde bis zu einem Punkte erniedrigt, bei dem eine Kristallisation beginnen kann, so wird die Tendenz zu schmelzen nicht mehr für alle Zusammensetzungen gelten: die Kurven werden sich

gegeneinander verschieben und werden, weil sie verschiedene Form haben, einander schneiden. Man ziehe eine gewöhnliche Tangente an die beiden Kurven und wende die Schlussweise van Alkemades an, wie sie oben erwähnt wurde. Das Bestreben des Potentials beider Phasen zwischen den Berührungspunkten der Tangente, das ist aller Mischungen zwischen diesen Grenzen der Zusammensetzung, ist nach einem Minimum gerichtet, welches durch die Tangente dargestellt wird. Eine Kristallisation wird dann bei Punkt *a* mit der an der höher schmelzenden Komponente reichsten Mischung einsetzen, Kristalle der Zusammensetzung *a* werden mit der flüssigen Phase *b* in allen Verhältnissen im Gleichgewicht sein, und Erstarren (oder Schmelzen) wird nicht bei einer einzigen Temperatur stattfinden, sondern über ein Temperaturgebiet. Tragen wir nun die Länge der Abszisse, die *ab* entspricht, in einem besondern Diagramm auf, zusammen mit dem beobachteten Erstarrungstemperaturengebiet, und fügen alle andern möglichen Fälle hinzu, die beim allmählichen Verschieben der zwei ζ-Kurven eintreten können, so erhalten wir das beistehende Diagramm (Fig. 18) von Roozebooms Typus I. Die beiden Typen II und III entstehen in gleicher Weise, wenn die Form der ζ-Kurven sich ändert wie in den Figg. 20 und 21 angegeben.

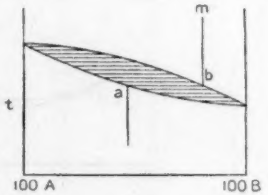


Fig. 18.

Die physikalische Bedeutung dieses Systems wird leicht aus den Figuren entnommen. Wenn wir von einer Mischung ausgehen, die durch *m* (Fig. 21) dargestellt wird, und von einer Temperatur über dem Schmelzpunkt, dann wird bei *a* Kristallisation einsetzen; die sich abscheidenden Kristalle werden die Zusammensetzung *b* haben, während diejenige der zurückbleibenden Schmelze sich *d* nähert. Nach dem Abkühlen auf *e* endet die Erstarrung mit Kristallen dieser Zusammensetzung. Das Schmelzen ist genau der umgekehrte Vorgang. Ob diese ersten Kristalle von der Zusammensetzung *b* als solche stabil bleiben oder einer festen Umbildung unterliegen oder ganz oder teilweise sich wieder auflösen, scheint ganz allgemein durch Roozebooms Theorie unbestimmt gelassen zu werden und mag durch Begleiterscheinungen, wie Viskosität und Unterkühlung durchgreifend beeinflusst werden: wenn ein flüssiges Gemisch von der Zusammensetzung *a* bis *e* unterkühlt wird, ehe eine Kristallisation beginnt, werden Kristalle von der Zusammensetzung *e* auftreten und keine andern. Ein solches Verhalten ist in viskosen Mischungen, wie es die Feldspate sind, sicher unvermeidlich und stimmt sehr gut mit der homogenen Erstarrung, die von uns be-

obachtet wurde. Dies würde unsere Feldspate unter den Typus I von Roozeboom einordnen. Ein Vergleich unserer Schmelzpunktskurve mit den Figuren 18, 19 und 20 zeigt, dass dies der einzige Typus ist, unter den sie möglicherweise fallen könnten. Es ist keine Spur eines Maximums in der Feldspatkurve. Vogts Erwartung, dass sie unter Typus III fallen würde, wird daher durch unsere Versuche nicht bestätigt.

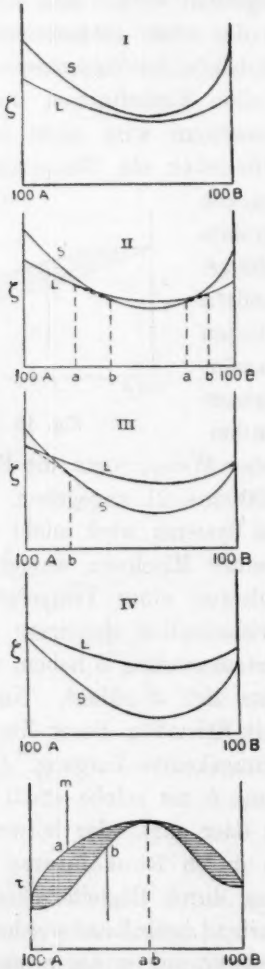


Fig. 19.

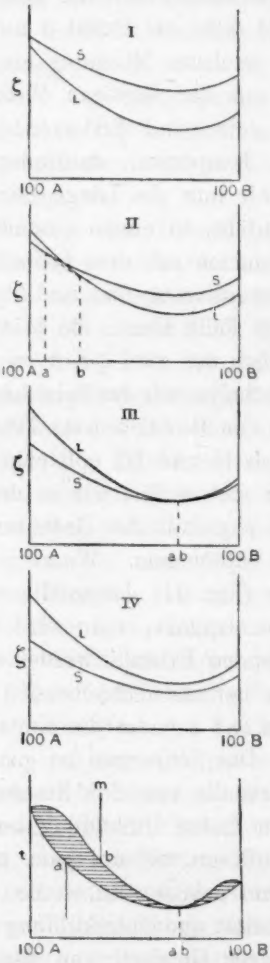


Fig. 20.

Dass unsere Kurve einem Zweige von Roozebooms typischer Kurve so stark ähnlich ist, ist bemerkenswert. Die Beobachtungsschwierigkeiten in denjenigen Teilen der Kurve, wo die Viskosität so

störend wird, sind zu gross, als dass Wert auf die Richtung zu legen wäre, welche eine einzige Kurve dort zufällig nimmt; aber nahe am Anorthitende der Reihe ist ihre leichte Konvexität fraglos reell.

Es soll hinzugefügt werden, dass Professor Iddings kleine Spuren einer Inhomogenität (weniger als 1%) in den Dünnschliffen einiger unserer zwischenliegenden Feldspate gefunden hat. Es wurden Kristalle gefunden, welche offenbar aus der ersten Bildung herrührten und mit einer Ausnahme mehr Kalk enthielten, als die Hauptmenge der Beschickung, was nach Roozebooms Theorie zu erwarten wäre. Diese Ausnahme war ein Vorkommen von dünnen Blättchen von Ab_4An_1 in einer Beschickung mit Ab_1An_5. Die ausserordentlich kleine Menge dieses optisch verschiedenen Feldspats, die Tatsache, dass er in allen andern Schliffen nicht gefunden werden konnte, und dass in einem Falle ein Feldspat mit weniger Kalk auftauchte, lassen annehmen, dass die Inhomogenität andern Ursprungs gewesen sein mag — vielleicht bloss eine Folge der grossen Schwierigkeit beim Mischen einer homogenen Beschickung zum Beispiel, wo Ultraviskosität ein Rühren ausschliesst. Die chemische Analyse der festen und der flüssigen Phase zeigte, wie erinnert sein mag, innerhalb der Grenzen der Versuchsfehler identische Zusammensetzung.

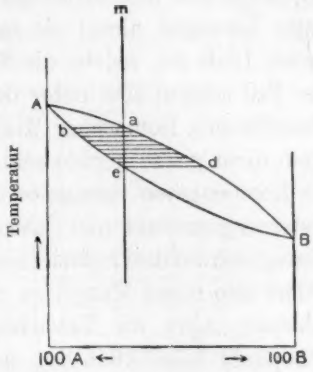


Fig. 21.

Es ist klar, dass, wenn Roozebooms Theorie Gültigkeit hat, die Linie der Schmelzpunkte nicht vollkommen gerade sein darf, es sei denn, dass die ζ-Kurven für die feste und die flüssige Phase Punkt für Punkt aufeinander gelegt werden könnten, d. h. identisch wären. Das würde bedeuten, dass der Energieinhalt pro Grammmolekel der festen und flüssigen Phase für alle Verbindungen gleich ist, d. h., dass alle Mischungen und die Komponenten besonders denselben Schmelzpunkt haben würden — ein Fall, der zwar bekannt ist (Roozeboom, *d*- und *l*-Kampferoxim), der aber sicher nur auf optische Antipoden beschränkt ist.

Ein anderer Grund zur Annahme, dass der Fall viel weniger einfach ist als eine blosse lineare Beziehung mit Rücksicht auf das Gleichgewicht zwischen fester und flüssiger Phasen identischer Zusammensetzung, ergibt sich ohne weiteres aus einer direkten Anwendung der

Phasenregel. Eine notwendige Bedingung für das Gleichgewicht in irgend einem Gemisch ist, dass die Zahl der Phasen die Zahl der Komponenten um zwei übertrifft. Wenn die feste und die flüssige Phase homogen sind, ist die Zahl der Phasen (den Dampf mitgezählt) nur drei, und Gleichgewicht kann da nicht bestehen.

Wiederholen wir kurz diese Diskussion: die triklinen Feldspate sind feste Lösungen und bilden zusammen eine isomorphe Reihe. Für das letztere ist die Bedingung ausreichend, dass die Schmelzpunktskurve stetig ist[1]). Wie Küsters Kurven von organischen Verbindungen, so folgt auch hier die Schmelzpunktskurve van't Hoffs Gesetze verdünnter fester Lösungen nicht; sie schliesst sich in enger Annäherung an eine gerade Linie an, welche die Schmelzpunkte der Komponenten verbindet. Der Fall scheint sich unter den Typus I von Roozebooms theoretischer Klassifikation isomorpher Mischungen einzuordnen, in welchem Falle die Linie nicht genau gerade sein darf, es sei denn, dass die Schmelzpunkte der Komponenten nahezu oder ganz identisch sind; auch darf dann das Erstarrungsprodukt nicht absolut homogen sein, ohne dass die Zahl der Phasen sich auf drei reduzierte und das Gleichgewicht zerstörte. Die Theorie erklärt also einen Mangel an Schärfe bei dem Schmelzpunkt der mittlern Feldspate, aber die Tatsache, dass dieser Mangel an Schärfe seinen Höhepunkt beim Albit hat, anstatt dort zu endigen, zeigt, dass die Viskosität der Hauptfaktor bei den Schwierigkeiten bildete. Es zeigte sich, dass Albit über ein Gebiet von 150° oder mehr schmolz, während der zwischenliegende Feldspat Bytownit (Ab_1An_5) fast ebensoscharf wie Anorthit schmolz. Die Tatsache, dass praktisch keine Unterschiede in der Zusammensetzung in unsern Schmelzen entdeckt werden konnten, schreiben wir der Wirkung der Viskosität und konsequentem Unterkühlen zu, welche zur Kristallisation führte, welche immer bei einer für das Gleichgewicht viel zu niedrigen Temperatur stattfand, als zwischen der festen und flüssigen Phase auf irgend einer Stufe des Kristallisationsprozesses sich hätte einstellen können.

2. Wenn die spezifischen Gewichte, wie die Schmelzpunkte, als Funktion der Zusammensetzung aufgetragen werden (Fig. 22), erscheint der Isomorphismus der Feldspäte streng bestätigt. Die Kurve zeigt eine vollkommen stetige Beziehung, welche bis zum Ende zu verfolgen wir durch die erfolgreiche Herstellung chemisch reinen Albits in den Stand gesetzt waren. Der Genauigkeitsgrad ist überall ebenfalls ausserordentlich hoch auf Grund der chemischen Reinheit aller Präparate und der

[1]) Bruni, loc. cit.

konsequenten Anstrengung zur Erreichung vollständiger Kristallisation, auch bei den viskosern Feldspaten. Einige Beschickungen wurden zwei Wochen lang oder länger ununterbrochen erhitzt, dann zum Zwecke einer Bestimmung entfernt, darauf eine weitere Woche wieder in den Ofen gebracht worden, damit wir selber aus dem konsequenten Wiederauftreten desselben Wertes sicher sein konnten, dass ein Maximum und eine Holokristallisation erreicht worden war. Es ist von praktischer Wichtigkeit, beiläufig zu erwähnen, dass Präparate, welche in den Dünnschliffen vollständig kristallinisch erschienen, erfahrungsmässig nicht immer ihr maximales spezifisches Gewicht erreicht hatten. Wenn unser Zutrauen zu diesen Bestimmungen gerechtfertigt ist, dann ist die Form

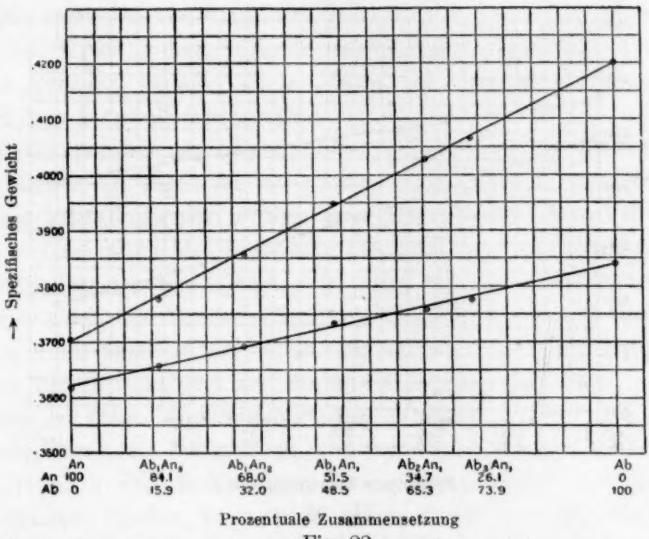


Fig. 22.

Kurven des spezifischen Gewichts der Feldspate und der Feldspatgläser.

der Kurve der spezifischen Gewichte sehr bezeichnend. Es wurde von Retgers[1]) auseinandergesetzt, dass, wenn die isomorphe Mischung bloss ein „mechanisches Aggregat" ist, dessen Volumen genau gleich ist der Summe der Volumina der Komponenten, die Kurve der spezifischen Volumina der Mischungen für Gewichtsprozente der beiden Komponenten eine gerade Linie sein muss. Um die Allgemeinheit seiner Hypothese zu stützen, teilt er eine Anzahl isomorpher Paare mit, für welche die Kurven der spezifischen Volumina gerade Linien sind. In

[1]) Diese Zeitschr. **3**, 501 (1889).

dieser Weise aufgetragen (Fig. 23), geben unsere Werte ebenfalls eine gerade Linie mit maximalen Abweichungen bis zu 0·005, was wahrscheinlich nicht mehr ist, als der Gesamtfehler bei den Synthesen und den Bestimmungen des spezifischen Gewichts.

Die spezifischen Gewichte der Gläser wurden ebenfalls aufgetragen (Fig. 22), um die Divergenz gegen die Linie der Kristalle nach dem Albitende der Reihe hin zu zeigen, d. h. mit wachsendem Prozentgehalt an Albit vermindert sich die Dichte des Glases mehr als diejenige der Kristalle.

Der Gedanke eines Isomorphismus bei den Feldspaten ist nicht neu, aber der positive Charakter unserer experimentellen Ergebnisse

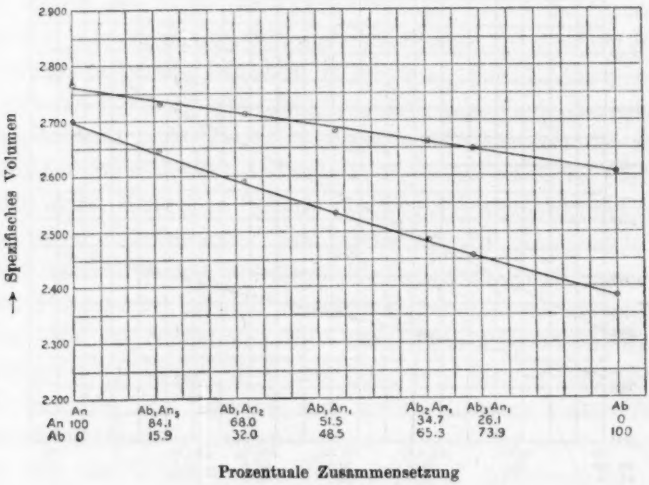


Fig. 23.

Kurven der spezifischen Volumina der Feldspate und der Feldspatgläser.

macht sie besonders interessant, wenn man bedenkt, dass so gute Autoritäten in der Sache, wie Fouqué und Lévy, auf Grund eines optischen Beweises, der an künstlichen Präparaten erhalten worden war, entgegengesetzter Meinung waren. Später hat Viola[1]) erklärt, dass die optische Gewissheit nicht genügte, den Isomorphismus der natürlichen Feldspate zu beweisen.

Die Schmelzpunkte und spezifischen Gewichte, welche oben aufgetragen waren, sind in der folgenden Tabelle zusammengestellt.

---

[1]) Loc. cit.

Feldspate:	An	Ab_1An_5	Ab_1An_2	Ab_1An_1	Ab_2An_1	Ab_3An_1	Ab
			Schmelztemperatur:				
	1532°	1500°	1463°	1419°	1367°	1340°	—
			Spezifisches Gewicht der Kristalle:				
	2·764	2·734	2·710	2·680	2·660	2·649	2·6
			Spezifisches Gewicht der Gläser:				
	2·700	2·648	2·590	2·533	2·486	2·458	2·382

3. In der Schmelze von Albit und Orthoklas haben wir anscheinend greifbare Gewissheit einer Erscheinung, welche sowohl in Physik wie in Mineralogie ungewöhnlich ist. Mikroskopische Kristalle einer homogenen Verbindung, langsam erhitzt, zeigten sich 200 und mehr Grad über dem Punkte, bei dem Schmelzung begann, noch beständig, wobei die amorphe Schmelze von derselben Ordnung der Viskosität blieb, wie die Härte der Kristalle war. Durch sorgfältige Beobachtung wurden auch Kurven erhalten, welche zeigten, dass die absorbierte Schmelzwärme über dieses Intervall verteilt war.

Vom experimentellen Standpunkt aus kann man schwerlich von einem Stoffe dieser Art sagen, er habe einen Schmelzpunkt, sondern er geht aus dem kristallinischen in den amorphen Zustand über bei Temperaturen, welche durch blosses Ändern des Erhitzungsverhältnisses beträchtlich verändert werden können. In mässigen Beschickungen von Albit oder Orthoklas bei Atmosphärendruck begann das Schmelzen so niedrig, dass es nicht möglich war, auch nur angenähert eine niedrigste Temperatur für den Anfang der Zustandsänderung festzulegen. Per definitionem ist diese Minimaltemperatur, oberhalb welcher (für einen gegebenen Druck) die Schmelzung sich mehr oder weniger rasch fortsetzen wird, je nach den Bedingungen der „Schmelzpunkt", gleichgültig, ob er festgelegt werden kann oder nicht, soweit es das Gleichgewicht des Systems angeht; die Kristalle, welche bei höhern Temperaturen weiter existieren, scheinen eine metastabile Phase zu bilden, vielleicht vergleichbar der eines kristallinischen festen Stoffes, wenn er über die Umwandlungstemperatur ohne unmittelbare Änderung der Kristallform erhitzt wird. Es ist auch wohl möglich, dass die Masse flüssig ist, sobald sie über den Schmelzpunkt erhitzt ist, dass aber die Desorientierung der Molekeln durch die Viskosität verzögert wird. Diese metastabile Stufe kann sich bei Albit und Anorthit leicht über 200° ausdehnen und würde in dem niedrigern Teil dieses Gebietes tagelang fortbestehen.

4. Wir fanden auch, dass viskose und schlecht leitende Schmelzen, welche nur nach beträchtlicher Unterkühlung erstarren, keinen kon-

stanten Erstarrungspunkt ergaben. Der Erstarrungspunkt darf daher nicht ohne grosse Vorsicht als physikalische Konstante benutzt werden; er hat keine Beziehung zum Schmelzpunkt, es sei denn, dass sich Gleichgewicht herstellt, ehe die Erstarrung vollständig ist — eine Bedingung, welche nur selten statthat und in viskosen Mineralschmelzen oft nicht hervorgerufen werden kann. Darauf wird mit Rücksicht auf die Wichtigkeit der Erniedrigung des Erstarrungspunktes beim Studium der Lösungen und der Möglichkeit, die Methode der Gefrierpunktserniedrigung auf Minerallösungen anzuwenden, — wozu schon Vogt[1]) geraten hat —, die Aufmerksamkeit gerichtet.

5. Gelegentlich der experimentellen Arbeit mit den Feldspaten konnten wir die Tatsache feststellen, dass es bei verschiedenen Abkühlungsgeschwindigkeiten keine Dichteunterschiede bei den Feldspatgläsern gibt, die grösser sind als unsere Beobachtungsfehler ($\pm 0{\cdot}001$). Ferner, dass gepulverte kristallinische Feldspate, die von Einschlüssen und Glas frei sind, auch wenn sie sehr fein sind, nicht eher sintern, als das Schmelzen beginnt; gepulverte Gläser gleicher Zusammensetzung sintern leicht bei relativ niedrigen Temperaturen ($700-900^{\circ}$), was in erster Linie von der Feinheit des Pulvers abhängt. Ferner dass gepulverte Feldspate, wenn sie der Atmosphäre ausgesetzt werden, Feuchtigkeitsmengen von der Grössenordnung der gewöhnlich in Analysen angeführten Mengen adsorbieren (Danas System of Mineralogy, loc. cit). Es ist daher möglich, dass die Deutung dieser Feuchtigkeit mitunter irrtümlich gewesen ist.

---

[1]) Loc. cit.

Carnegie Institution of Washington.
Geophysikalisches Laboratorium.
Dezember 1904.

Untersuchungen über das System: Schwefel—Chlor.

Von

A. H. W. Aten.

(Mit 24 Figuren im Text.)

Das Studium dieses Systems wurde unternommen, um das Gleichgewicht zwischen Flüssigkeit und Dampf zu untersuchen, weil dieses ein interessantes Beispiel zu liefern versprach über die Art und Weise, in welcher sich die Anwesenheit teilweise dissociierter Verbindungen bei diesem Gleichgewichte kundgibt; ferner, um durch die Bestimmung der Schmelzlinien festzustellen, welche feste Phasen zur Ausscheidung kommen, und ob diese als chemische Verbindungen zu betrachten sind oder nicht.

Was das Gleichgewicht zwischen Dampf und Flüssigkeit anbetrifft, so war aus der Untersuchung von Aronstein und Meihuizen (22)[1]) bekannt geworden, dass eine Flüssigkeit der Zusammensetzung S_2Cl_2 bei der Destillation einen Dampf liefert, welcher 46·0 % S enthält ($S_2Cl_2 = 47{\cdot}4\,\%\ S$), und dass S_2Cl_2, welcher eine grosse Menge Schwefel gelöst hat, einen Dampf von 46·4 % S liefert, welcher also 1 % weniger S enthält als S_2Cl_2. Der Chlorschwefel ist also bei seinem Siedepunkte teilweise dissociiert in einen flüchtigern, chlorreichern Bestandteil (oder Chlor) und einem weniger flüchtigen, schwefelreichern Bestandteil (oder Schwefel). Diese Dissociation muss nun eine zu kleine Dampfdichte veranlassen.

Marchand (8) und Dumas (7) fanden dieselbe aber grösser als die berechnete, nämlich 4·77, 4·70, 4·75, 4·72 statt 4·66.

Dies kann, wie auch Dumas bemerkt, daran liegen, dass beim Verdampfen des Chlorschwefels etwas Schwefel zurückbleibt, oder auch daran, dass die S_2Cl_2-Molekeln zum Teil zu grössern Komplexen associiert sind.

Über Flüssigkeiten, welche mehr Chlor enthalten als S_2Cl_2, und besonders über SCl_2 findet man in der Literatur sehr verschiedene Angaben.

---

[1]) Die Ziffern geben die betreffenden Publikationen an, welche ich am Ende der Einleitung zusammengestellt habe.

Marchand(8) bekam, indem er Chlor durch S_2Cl_2 leitete und die entstandene Mischung einige Male destillierte, eine Flüssigkeit der Zusammensetzung 37·6—37·8 % S, welche er daher als eine Verbindung S_2Cl_3 betrachtete (S_2Cl_3 = 37·7 % S). In derselben Weise bekam Rose eine Flüssigkeit mit 37·5 % S, welche aber bei der Destillation einen Dampf von 33 % S lieferte.

Dumas(7) behauptet, dass eine Flüssigkeit von 31·9 % S ganz zwischen 60 und 70° überdestilliert.

Huebner und Guérout(13) leiteten Chlor durch S_2Cl_2, indem sie es in eine Kältemischung stellten, und vertrieben nachher das überschüssige Chlor durch Kohlensäure. So blieb eine Flüssigkeit von der Zusammensetzung SCl_2 zurück.

Dalziel und Thorpe(14), die diesen Versuch wiederholten, gelangten zu demselben Resultate.

Michaëlis(15) ist der Meinung, dass SCl_2 zwar bei höherer Temperatur, nicht aber bei niedriger dissociiert ist, so dass eine Flüssigkeit SCl_2 einen Dampf der gleichen Zusammensetzung liefern kann, wenn nur die Temperatur niedrig genug ist, wie bei den Versuchen von Huebner und Guérout. Für die Dampfdichte von SCl_2 fand Dumas(7) 3·68, Marchand(8) 3·86 (berechnet 3·58).

Costa(20) bestimmte das Molekulargewicht des nach der Methode von Huebner und Guérout erhaltenen SCl_2 durch Gefrierpunktserniedrigung in Eisessig und Benzol und fand als Mittelwert von acht Bestimmungen 104·2 (berechnet 103). Die Bedeutung hiervon wird auf Seite 75 näher erörtert werden.

Eine grosse Anzahl Untersuchungen ist ausgeführt worden, um durch das Verhalten der Schwefelchloride andern Körpern gegenüber die Frage nach ihrer Natur zu entscheiden. Weil diese Untersuchungen aber wenig zur Lösung der Frage beigetragen haben, werde ich eine Besprechung derselben unterlassen. Die betreffenden Arbeiten findet man unter „Reaktionen der Schwefelchloride mit andern Körpern" erwähnt.

In gleicher Weise sei hinsichtlich der Doppelverbindungen auf die ursprünglichen Publikationen verwiesen.

Während ich mit meiner Arbeit beschäftigt war, erschien eine Untersuchung von Ruff und Fischer, die durch die Bestimmung der Schmelzlinie zuerst feststellten, dass sich eine Verbindung SCl_4 kristallinisch abscheiden kann. Auch bestimmten sie die Beziehung zwischen Dampf- und Flüssigkeitszusammensetzung einiger Chlorschwefelgemische. Ihre Resultate werden zugleich mit den meinigen behandelt werden.

Der Übersichtlichkeit wegen gebe ich hier folgende Einteilung der Untersuchung.

I. Darstellung der Versuchsstoffe. Gang der Analyse.

II. Das Gleichgewicht zwischen Dampf und Flüssigkeit.
  a. Theoretische Betrachtungen.
  b_1. Bestimmung des Dampfdruckes als Funktion der Flüssigkeitszusammensetzung.
  b_2. Beziehung zwischen Dampf- und Flüssigkeitszusammensetzung.
  b_3. Betrachtung des vollständigen PX-Diagramms für 0°.
  c_1. Bestimmung der Siedepunktskurven für SCl_2-haltige Flüssigkeiten von Chlor bis Schwefel.
  c_2. Bestimmung der Siedepunktskurven für reine Gemische von S_2Cl_2 und Cl_2.
  b_3. Diskussion des TX-Diagramms für atmosphärischen Druck.

III. Gleichgewicht und Zustandsänderungen in der Flüssigkeit.
  a. Vergleichende dilatometrische Versuche über das schliesslich erreichte Gleichgewicht in Flüssigkeiten verschiedener Zusammensetzung. Betrachtungen über die Zusammensetzung der gebildeten Verbindung.
  b. Dilatometrische Bestimmung der Reaktionsgeschwindigkeit. Betrachtungen über den Mechanismus der Reaktion.

IV. Das Gleichgewicht zwischen festen Phasen und Flüssigkeit.
  a. Bestimmung der Schmelzpunktskurven von S_2Cl_2 bis Schwefel. Verhalten des in S_2Cl_2 gelösten Schwefels beim Erhitzen.
  b. Schmelzerscheinungen bei Flüssigkeiten von S_2Cl_2 bis Cl_2.

V. Zusammenfassung der Resultate.

Literatur.

Darstellungsweisen, verschiedene Untersuchungen.

1. Thomson, Nicholsons Journ. **6**, 96.
2. Berthollet, Mém. d'Arcueil **1**, 161.
3. Buchholz, Gehlens Journ, **9**, 172.
4. Thomson, Ann. of Phil. **15**, 408 (1820).
5. Rose, Pogg. Ann. **21**, 431 (1831).
6. Rose, Pogg. Ann. **27**, 107 (1833).
7. Dumas, Ann. Chim. et Phys. **49**, 204 (1832).
8. Marchand, Journ. f. prakt. Chemie **22**, 507 (1841).
9. Donny und Mareska, Lieb. Ann. **56**, 106 (1845).
10. Donny und Mareska, Compt. rend. **20**, 817.
11. Carius, Lieb. Ann. **106**, 291 (1858).
12. Carius, Lieb. Ann. **110**, 209 (1859).

13. Huebner und Guérout, Zeitschr. f. Chemie **13,** 455 (1870).
14. Dalziel und Thorpe, Chem. News **24,** 159 (1871).
15. Michaëlis, Lieb. Ann. **170,** 1 (1873).
16. Isambert, Compt. rend. **86,** 164 (1878).
17. Ogier, Compt. rend. **92,** 922 (1881).
18. Thomsen, Ber. d. d. chem. Ges. **15,** 3023 (1882).
19. Raoult, Ann. Chim. Phys. (6) **2,** 66 (1884).
20. Costa, Gaz. chim. It. **20,** 367 (1890).
21. Orndorff und Terrasse, Amer. chem. Journ. **12** (1896).
22. Aronstein und Meihuizen, Versl. Akad. Amst. 1898.
23. Ruff und Fischer, Ber. d. d. chem. Ges. **36,** 411 (1903).

Reaktionen.

24. Gauthier de Claybry, Ann. Chim. Phys. **7,** 213 (1817).
25. Rose, Pogg. Ann. **24,** 303 (1832).
26. Rose, Pogg. Ann. **44,** 291 (1838).
27. Rose, Pogg. Ann. **52,** 69 (1840).
28. Soubeiran, Ann. Chim. Phys. **67,** 71 (1838).
29. Rose, Pogg. Ann. **46,** 167 (1839).
30. Ebelmen und Bouquet, Ann. Chim. Phys. (3) **17,** 65 (1846).
31. Wöhler, Lieb. Ann. **73,** 374 (1850).
32. Wöhler und Hiller, Lieb. Ann. **93,** 274 (1855).
33. Heintz, Lieb. Ann. **100,** 370 (1856).
34. Fordos und Gélis, Compt. rend. **31,** 702.
35. Carius, Lieb. Ann. **106,** 291 (1858).
36. Carius und Fries, Lieb. Ann. **109,** 1 (1859).
37. Carius, Lieb. Ann. **110,** 209 (1859).
38. Guthrie, Ann. Chim. Phys. (3) **59,** 461 (1860).
39. Guthrie, Journ. Chem. Soc. **12,** 109.
40. Guthrie, Lieb. Ann. **113,** 266 (1860).
41. Chevrier, Compt. rend. **63,** 1003 (1866).
42. Chevrier, Compt. rend. **65,** 302 (1867).
43. Baudrimont, Compt. rend. **64,** 369 (1867).
44. Hautefeuille, Bull. Soc. Chim. (2) **7,** 198 (1867).
45. Schneider, Journ. f. prakt. Chemie **104,** 83 (1868).
46. Schneider, Journ. f. prakt. Chemie **140,** 187 (1885).
47. Michaëlis, Lieb. Ann. **170,** 1 (1873).
48. Böttger, Jenaische Zeitschr. **13,** 88 (1879).
49. Demarçay, Compt. rend. **92,** 726 (1881).
50. Ogier, Bull. Soc. Chim. (2) **37,** 293 (1882).
51. Prinz, Lieb. Ann. **223,** 355 (1884).
52. Spring und Lecrenier, Bull. Soc. Chim. **45,** 867 (1886).
53. Spring und Lecrenier, Ber. d. d. chem. Ges. **19,** 868 (1886).

Doppelchloride.

54. Rose, Pogg. Ann. **16,** 67 (1829).
55. Rose, Pogg. Ann. **42,** 517 (1837).
56. Casselmann, Lieb. Ann. **83,** 267 (1852).

57. Weber, Pogg. Ann. **104**, 421 (1858).
58. Jaillard, Ann. Chim. Phys. (3) **59**, 454 (1860).
59. Weber, Pogg. Ann. **128**, 459 (1866).
60. Weber, Pogg. Ann. **132**, 455 (1867).
61. Lindet, Compt. rend. **101**, 1493 (1885).
62. Ruff, Ber. d. d. chem. Ges. **34**, 1749 (1901).

I. Darstellung und Reinigung der Versuchsstoffe, Gang der Analyse.

Der Chlorschwefel, S_2Cl_2, wurde dargestellt durch Überleiten von Chlor über zerkleinerten, in einem langen, schräg gestellten Rohre befindlichen Stangenschwefel. Die sich bildende Flüssigkeit tropfte in eine durch ein Chlorcalciumrohr abgeschlossene Flasche. Diese Flüssigkeit wurde, nachdem der Überschuss von Schwefel grösstenteils auskristallisiert war, destilliert. Die zwischen 139 und 160° übergehende Fraktion wurde gesammelt und in zugeschmolzenen Glasröhren aufbewahrt. Sie enthielt bei verschiedenen Darstellungen 49·5—49·8 Atomprozente Schwefel. Die chlorreichern Flüssigkeiten wurden in folgender Weise dargestellt.

Aus dem spezifischen Gewichte des Chlorschwefels und des flüssigen Chlors wurde berechnet, welche Volumina der beiden Flüssigkeiten zusammengebracht werden müssten, um eine Mischung von einer bestimmten Zusammensetzung zu erhalten. Dieses Volum S_2Cl_2 wurde in ein gewogenes Glasrohr gebracht und gewogen, dann bei — 70° flüssiges Chlor darübergeschichtet bis zum berechneten Volumen, das Rohr wurde zugeschmolzen und sein Inhalt wieder gewogen. Die Zusammensetzung der Mischung war also angenähert bekannt. Diese letztere Zusammensetzung wich gewöhnlich nicht mehr als 2 % von derjenigen ab, welche später analytisch bestimmt wurde. Der Schwefel wurde durch Umkristallisieren aus Toluol gereinigt und 2×24 Stunden bei 60—70° erhitzt, um die letzten Spuren des Lösungsmittels zu vertreiben. Der Schmelzpunkt des so gereinigten Schwefels war 118·8° für die monokline Form. Andere Forscher geben 117·5—120° an.

Die Analyse der Chlorschwefelmischungen wurde, wie sie auch von Aronstein und Meihuizen ausgeführt worden war, nach der Methode von Carius bewerkstelligt. Die Oxydation mittels rauchender Salpetersäure vollzieht sich sehr leicht. Nach vierstündigem Erhitzen auf 160—180° war die Oxydation in allen Fällen beendet. Die Schwefelsäure wurde anfangs als $BaSO_4$ gefällt und gewogen. Später wurde aber eine einfachere Methode befolgt. Der Inhalt des Rohres wurde in

eine Porzellanschale gebracht und auf dem Wasserbade eingedampft, bis der Geruch nach Salpetersäure verschwunden war. Die zurückbleibende Schwefelsäure wurde dann mit Kali und Methylorange titriert. Dass diese Methode hinreichend genau ist, ergibt sich aus einem Vergleich der folgenden titrimetrischen und gewichtsanalytischen Bestimmungen der Schwefelsäure.

Titrimetrisch	Gewichtsanalytisch
49·5 Atom-% S	49·3 Atom-% S
49·4	49·2
46·9	46·6
49·5	49·3
47·8	47·6

II. Das Gleichgewicht zwischen Dampf und Flüssigkeit.

a. Theoretisches.

Die Bestimmung dieser Gleichgewichte war von Interesse, weil bis jetzt wenig Siedepunkts- und Dampfdruckkurven von Systemen bekannt sind, in welchen ausser den freien Komponenten auch eine oder mehrere Verbindungen enthalten sind. Dieser Fall schien besonders dazu geeignet zu sein, festzustellen, welchen Einfluss teilweise dissociierte Verbindungen auf den Verlauf dieser Kurven ausüben. Aus den Versuchen von Aronstein und Meihuizen (22) hatte sich nämlich ergeben, dass S_2Cl_2 bei seinem Siedepunkte teilweise dissociiert ist, und die Untersuchung von Michaëlis (15) über die Zusammensetzung des bei verschiedenen Temperaturen mit Chlor gesättigten Chlorschwefels machte es wahrscheinlich, dass noch eine oder zwei Verbindungen von S_2Cl_2 mit Chlor die Gestalt der Kurven beeinflussen würden. Wenn man die Dampftension p als Ordinate und als Abszisse die Zusammensetzung von Dampf und Flüssigkeit, ausgedrückt in Atomprozenten, aufträgt, so würde man, wenn Chlor und Schwefel einfach gemischt wären, also keine Verbindung gäben, einen Verlauf der Dampfdruckkurven wie in Fig. 1 gezeichnet, bekommen können. Die Dampf- und Flüssigkeitskurven würden hier sehr stark auseinander gehen, weil die Dampftensionen von Chlor und Schwefel sehr verschieden sind[1]). Gäbe es eine

[1]) In der Zeichnung ist der einfache Fall angenommen worden, dass die Dampfdruckkurve der Flüssigkeit eine Gerade, diejenige des Dampfes eine Hyperbel ist. Dies ist aber nichts Wesentliches; wenn die Kurven eine andere Gestalt haben, bleibt der Einfluss der Dissociation auf ihrem Verlauf derselbe.

Verbindung SCl, die gar nicht dissociiert wäre, so hätte man zwei ganz auf sich selbst stehende Paare von Dampfdruckkurven, ein Paar für $SCl + S$, das andere für $SCl + Cl$, wie sie in Fig. 2 gezeichnet sind. Die beiden Kurvenpaare vereinigen sich bei dem Punkte, der die Zusammensetzung der Verbindung angibt, unter einem scharfen Winkel, wenn keine Dissociation vorhanden ist. Denn in diesem Falle enthält Flüssigkeit und Dampf der Zusammensetzung SCl auch nur Molekeln SCl, rechts von diesem Punkte hat man Mischungen, welche nur aus $SCl + S$ bestehen, links davon nur aus $SCl + Cl$. Anders ist es, wenn eine auch nur geringe Dissociation vorhanden ist. Dann ist eine Flüssigkeit der Zusammensetzung SCl nicht lauter SCl, sondern enthält auch S und Cl, dann findet also ein stetiger Übergang von Gemischen aus SCl und Cl in solchen aus SCl und S statt. Hierdurch verschwindet der Knick bei der Zusammensetzung der Verbindung, und an dessen Stelle tritt eine Abrundung. Auch kommen Dampf- und Flüssigkeits-

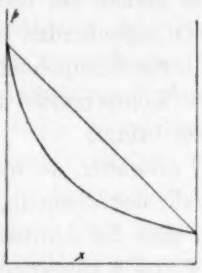


Fig. 1.

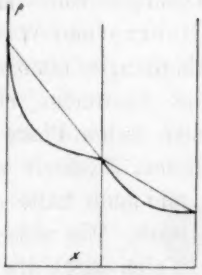


Fig. 2.

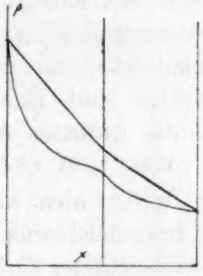


Fig. 3.

kurve bei der Verbindung nicht in einem Punkte zusammen, sondern lassen einen Zwischenraum, wie durch Fig. 3 veranschaulicht wird.

Die Frage, wie teilweise dissociierte Verbindungen die Gestalt der Dampfdruckkurven beeinflussen, ist früher, besonders auch in bezug auf die Chlorschwefelverbindungen, verschieden beantwortet worden.

Michaëlis (15) erkannte schon, dass die Dissociation sich stetig mit der Temperatur ändert, und dass auch der Dampfdruck, bzw. der Siedepunkt, sich stetig mit der Zusammensetzung einer Flüssigkeit, welche eine dissociierbare Verbindung enthält, ändern wird. Er stellte diese kontinuierliche Änderung der Zusammensetzung mit der Temperatur, bei welcher S_2Cl_2 mit Chlor gesättigt war, fest und schloss aus dem Verlaufe dieser Kurve, welche also die Siedepunktskurve darstellt, dass wahrscheinlich eine Verbindung SCl_4 darin enthalten war, obwohl er es nicht ganz bewiesen glaubte.

Isambert (16) meinte, dass, wenn eine Verbindung auftritt, die

Dampftension innerhalb gewisser Grenzen der Zusammensetzung konstant bleiben, mit andern Worten, dass auch hier das Gesetz von Debray und Wiedemann gelten würde. Er fand eine stetige Abnahme des Dampfdrucks, als er jedesmal eine kleine Menge Dampf aus der Flüssigkeit vertrieb, und betrachtete daher diese Flüssigkeiten als Mischungen von S_2Cl_2 und Cl_2[1]). Bakhuis Roozeboom bewies experimentell, durch die Untersuchung von $NH_4Br + NH_3$[2]), was später auch durch die Anwendung des Phasengesetzes klar wurde, dass die Konstante des Dampfdrucks nicht von dem Vorhandensein von Verbindungen abhängt, sondern lediglich von der Anzahl der Phasen und der Komponenten. Bei einem Systeme zweier Komponenten ist bei einer gegebenen Temperatur die Dampftension konstant, wenn drei Phasen anwesend sind, z. B. Dampf, Flüssigkeit, feste Substanz, oder Dampf mit zwei Flüssigkeiten oder Dampf mit zwei festen Phasen. Diese brauchen keine Verbindungen zu sein, es können, wie bei Pd und H_2 der Fall ist, feste Lösungen sein. Dass man gerade bei festen Substanzen das Gesetz von Debray und Wiedemann aufgefunden hat, kommt daher, dass feste Verbindungen oft nicht mit ihren Komponenten mischbar sind, dass also das Austreiben einer der Komponenten als Gas das Auftreten einer neuen festen Phase mit sich bringt.

Wäre z. B. $CaCO_3$ in festem Zustande mit CaO mischbar, so wäre die Tension nicht konstant, und man hätte einen Fall, der demjenigen der Schwefelchloride analog wäre. Wir wissen jetzt, dass die Anwesenheit dissociierter Verbindungen sich durch die in Fig. 2 und 3 angegebene Formänderung in den Dampfdruckkurven kundgibt, wie es van Laar auch mathematisch abgeleitet hat[3]). Auf Grund dieser Anschauungen habe ich versucht, durch Bestimmung der Dampfdruck- und Siedepunktskurven (denn auch für diese letztern gelten die in Fig. 2 und 3 gezeichnete Gestalten) die Frage nach der Existenz der Chlorschwefelverbindungen zu entscheiden.

b_1. Bestimmung des Dampfdrucks als Funktion der Flüssigkeitszusammensetzung.

Nach einigen vergeblichen Versuchen mit einfachern Apparaten (u. a. mit dem von Isambert(16) benutzten) wurde der in Fig. 4 gezeichnete Apparat ersonnen. Das Gefäss A ist mit einem U-Rohre B,

[1]) Man vgl. die Kritik von Bakhuis Roozeboom über diesen Gegenstand, Rec. **4**, 355 (1885).

[2]) Rec. **4**, 316 (1885). [3]) Diese Zeitschr. **47**, 129 (1904).

und dieses mittels eines mit Natronkalk gefüllten Rohres D mit dem Manometer C verbunden. Zwischen B und D ist ein Seitenrohr angeschmolzen, in welchem sich der Hahn E befindet, und das in zwei Chlorcalciumröhren F und G endet. Zur Ausführung des Versuchs wurde das Gefäss A, das bei H offen war, mit einer Flüssigkeit von bekanntem Gehalt gefüllt und H mit F verbunden[1]).

Alsdann wurde, indem man den ganzen Apparat fast horizontal stellte, ein Teil der Flüssigkeit aus A nach B übergeführt, so dass das U-Rohr etwa zur Hälfte gefüllt war. Nachdem der Apparat wieder vertikal gestellt war, wurde das Gefäss A, zusammen mit dem U-Rohre, in ein Bad von -70^0 gebracht. Jetzt wurde G mit der Luftpumpe verbunden (die, um einer Verunreinigung des Quecksilbers durch Chlor vorzubeugen, mit einigen Natronkalkröhren verbunden war), dann der Hahn E geöffnet und der ganze Apparat evakuiert. Die Luft wurde also an beiden Seiten des U-Rohrs zu gleicher Zeit fortgezogen. Als alle Luft entfernt war, wurde E geschlossen und A bei H abgeschmolzen. Dann wurden A und B langsam erwärmt. Durch die Zunahme des Dampfdrucks stieg die Flüssigkeit in dem rechten Schenkel des U-Rohrs, durch vorsichtiges Öffnen des Hahns E wurde etwas Luft zugelassen, damit die beiden Flüssigkeitssäulen in B wieder auf gleiche Höhe kamen. War die Temperatur in dieser Weise bis -20^0 gestiegen, so wurde sie einige Zeit konstant gehalten, und man mass die Dampftension durch Ablesen des Manometers, des Barometers und der Höhe der Flüssigkeitssäulen im U-Rohre B, hinter welchem sich eine gläserne Skala befand. Wenn die Flüssigkeit in den beiden Schenkeln

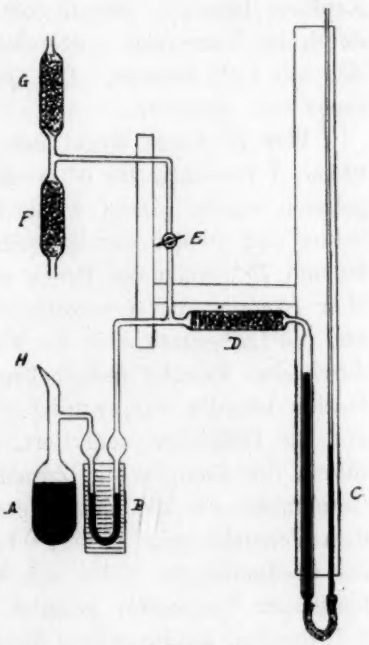


Fig. 4.

[1]) Die angewandten Flüssigkeiten waren, nachdem sie aus S_2Cl_2 und Cl_2 dargestellt worden waren, wenigstens zwei Tage bei Zimmertemperatur sich selbst überlassen worden, was, wie sich später zeigen wird, nötig war, um zu einem definitiven Gleichgewichtszustande zu gelangen. Wo nicht das Gegenteil erwähnt ist, sind im folgenden stets diese alten Flüssigkeiten gemeint.

von B nicht gleich hoch stand, so konnte dies in Rechnung gezogen werden, weil das spezifische Gewicht der Chlorschwefelmischungen bekannt war.

In dieser Weise gelang es also, das Quecksilber des Manometers nicht mit Chlorschwefeldampf, sondern nur mit Luft in Berührung kommen zu lassen; es kann zwar durch Diffusion etwas Dampf aus dem U-Rohre B, in das dieses mit D verbindende Rohr gelangen (für dieses Rohr wurde, um diese Diffusion möglichst zu beschränken, eine Kapillare benutzt), jedoch der Dampf, welcher nach D gelangt, wird durch den Natronkalk vollkommen absorbiert, so dass zwischen D und C sich nur Luft befindet. Das Quecksilber war auch während aller Versuche rein geblieben.

War in dieser Weise der Dampfdruck bei -20^0 gemessen, so wurde A vorsichtig bis 0^0 erwärmt, während wieder Luft durch E zugelassen wurde. Dann wurde die Temperatur einige Zeit auf 0^0 gehalten und wieder der Dampfdruck bestimmt. Ebenso bei $+20$, 40, 60 und 75^0, wenn der Druck nicht zu stark wurde. Für einen Druck über 76 cm wurde G verschlossen, F mit einer Presspumpe verbunden und die Luft durch S in das Manometer gepresst. Der Hahn E wurde durch eine Fassung festgehalten. Sobald die Bestimmung der Dampftension beendet war, wurde A wieder bis -70^0 abgekühlt, geöffnet und die Flüssigkeit analysiert, weil beim Evakuieren durch das Fortführen des Dampfes die Zusammensetzung sich hätte ändern können. Gewöhnlich war der Unterschied der Zusammensetzung vor und nach dem Versuche sehr gering, 0·1—0·2 Atom-% S. Bei der Ausführung der Bestimmungen stellte sich heraus, dass, wenn die Flüssigkeit auf konstanter Temperatur gehalten wurde, die Dampftension noch einige Zeit zunahm. Bald war diese Zunahme grösser, bald kleiner, bisweilen war der Druck nach kurzer Zeit konstant. Ich glaube, dass dies verursacht wurde durch das Eindringen feuchter Luft beim Einfüllen der Flüssigkeit, welche Feuchtigkeit nachher mit dem Chlorschwefel etwas HCl und SO_2 bildet.

Die gefundenen Dampftensionen können also keine grosse Genauigkeit beanspruchen; ein glücklicher Umstand ist aber, dass der Dampfdruck sich stark mit der Zusammensetzung der Flüssigkeiten ändert, von $3^1/_2$ Atm. für Chlor bis zu einigen cm für S_2Cl_2 bei 0^0.

Ungeachtet relativ grosser Fehler[1]) in den einzelnen Dampftensionen wird also der allgemeine Verlauf der Kurven $p = f(x_1)$ ziemlich genau angegeben werden. In der folgenden Tabelle sind die gefundenen Werte zusammengestellt, in Fig. 5 sind die entsprechenden Kurven konstruiert worden.

[1]) Um zu zeigen, welches ungefähr die möglichen Fehler sind, gebe ich hier drei Bestimmungen, welche mit derselben Flüssigkeit vorgenommen wurden:

Dampfdruck in cm Quecksilber.

Zusammensetzung in Atom-% S	Temperatur					
	— 20°	0°	20°	40°	60°	75°
0·0[1])	140	278	503	774	1414	2390
25·5	48	95	173	—	—	—
29·9	35	51	97	168	—	—
32·5	12	26	55	110	195	—
34·6	9	19	40	—	—	—
39·8	4	9	20	39	74	144
49·7	—		4	6	10	21

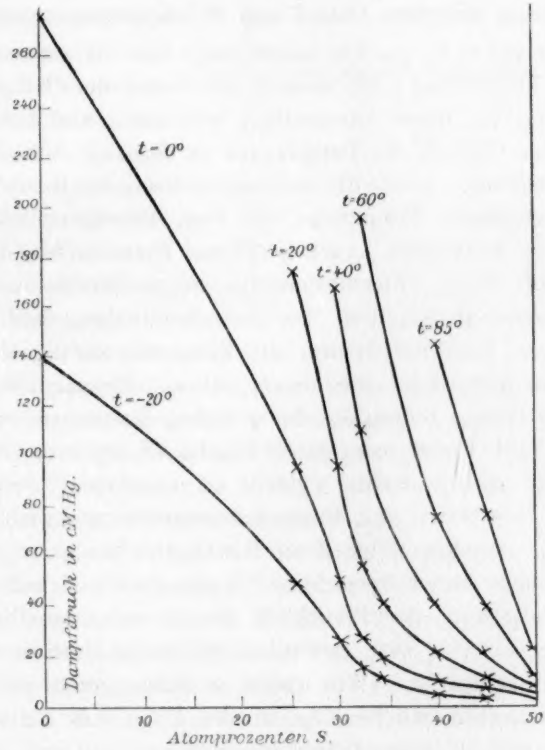


Fig. 5.

Dampfdruck in cm Quecksilber.

Zusammensetzung durch Analyse	Temperatur				
	— 20°	0°	+ 20°	40°	60°
45·1 Atom-% S	2·4	5·0	10·2	19·7	36·6
	—	7·4	13·3	24·4	42·0
	2·5	6·4	11·7	22·3	39·7

[1]) Diese sind die von Knietsch (Lieb. Ann. **259**, 100) gemessenen Dampftensionen des reinen Chlors.

Aus Fig. 5, wo der Dampfdruck als Ordinate, die Zusammensetzung als Abszisse genommen ist, ersieht man, dass die Kurven bei etwa 30 Atom-% S einen Inflexionspunkt zeigen, an der Seite des Chlors sind sie nach unten konkav, an der Seite des Chlorschwefels nach unten konvex. Dies ist bei den Kurven für -20 und 0^0 sehr deutlich, für $+20^0$ weniger, und die Kurven für höhere Temperaturen sind nicht genügend weit verfolgt, um die An- oder Abwesenheit eines Inflexionspunktes feststellen zu können.

b_2. Beziehung zwischen Dampf und Flüssigkeitszusammensetzung.

Wie wir auf S. 61 gesehen haben, zeigt sich die Anwesenheit einer dissociierten Verbindung nicht bloss in der Gestalt der Dampfdruckkurve für die Flüssigkeit; diese Anwesenheit tritt auch, und bisweilen deutlicher, in dem Verlaufe der Dampfkurve an den Tag. Um diese letztere Kurve zu bestimmen, wurde die Zusammensetzung des Dampfes ermittelt, welche bei gegebener Temperatur mit einer Flüssigkeit bekannter Zusammensetzung koexistiert. Auch Ruff und Fischer haben dies getan, indem sie Luft durch Chlorschwefelmischungen leiteten, und den fortgeführten Dampf analysierten. Sie bemerken dabei, dass, wenn man ununterbrochen Luft durchleitet, die Zusammensetzung des Dampfes am Ende des Versuches eine andere ist als diejenige des Dampfes, welchen eine frische Flüssigkeit der gleichen Zusammensetzung liefert. Im letztern Falle findet man einen höhern Chlorgehalt. Sie erklären dies, wie mir scheint, richtig, indem sie annehmen, dass in diesen Flüssigkeiten drei Arten von Molekeln vorhanden sind, nämlich S_2Cl_2, SCl_4 und Cl_2, zwischen welchen ein Gleichgewicht besteht. Beim Fortführen von Dampf wird hauptsächlich Cl_2 aus der Flüssigkeit entweichen, die Zusammensetzung der Flüssigkeit ändert sich, das Gleichgewicht $S_2Cl_2 + 3\,Cl_2 \rightleftarrows 2\,SCl_4$ wird gestört, in dem Sinne, dass ein Überschuss von SCl_4 vorhanden ist. (Wir wollen es dahingestellt bleiben lassen, ob die Verbindung merklich SCl_4 ist oder SCl_2; dies hat keinen Einfluss anf die Gültigkeit der Betrachtungen.)

Wenn sich das Gleichgewicht ebenso schnell wieder herstellt, als es gestört wurde, wird der Dampf bei gegebener Zusammensetzung der Flüssigkeit stets derselbe sein. Geschieht die Umwandlung des überschüssigen SCl_4 aber langsamer, als es durch Fortführen des Dampfes zurückbleibt, so werden die Dämpfe bis zu einer gewissen Grenze chlorärmer werden, je länger man Luft durchleitet. Im letztern Falle sind aber die Dämpfe zwar mit der Flüssigkeit, nicht aber in sich im Gleichgewicht, ebenso wenig wie die Flüssigkeit. Wollen wir jedoch die Zu-

sammensetzung der Dämpfe kennen, welche mit einer Flüssigkeit koexistieren, die auch in sich im Gleichgewicht ist, so haben wir nur so wenig Dampf fortzuführen, dass das innere Gleichgewicht nicht gestört wird. Zur Ausführung der Versuche habe ich folgende Methode benutzt, welche anscheinend, obwohl das Prinzip sehr naheliegend ist, noch nicht angewendet worden ist.

Das Gefäss *A* (Fig. 6) wurde mit etwa 70 g einer Flüssigkeit von bekannter Zusammensetzung gefüllt. *A* wurde mit einem Thermometer versehen, in ein Bad von konstanter Temperatur gestellt und durch eine Kapillare *C* mit *B* verbunden. In *B* befand sich ein gewogenes Röhrchen *D*. Am Anfange des Versuches wurde die Luft, während der Hahn *E* geöffnet war, fortgesogen und durch Dampf der Flüssigkeit in *A* ersetzt. Für *C* war eine so enge Kapillare gewählt worden, dass der Dampf nur sehr langsam hindurchströmen konnte, ausserdem wurde *A* öfters geschüttelt, damit das Gleichgewicht zwischen Dampf und Flüssigkeit sich möglichst vollkommen herstellte. Das Thermometer in *A* zeigte höchstens eine durch das Verdampfen hervorgerufene Temperaturerniedrigung von 0·2°. War die Luft aus dem Apparate entfernt, so wurde *E* geschlossen und *B* auf — 60° abgekühlt. Der in *B* befindliche Dampf wurde kondensiert, der Dampf aus *A* strömt langsam aus *A* nach *B*. Die übergegangene Flüssigkeit stieg beim Eintreten der Luft am Ende des Versuches in *D* empor. *D* wurde dann herausgenommen, zugeschmolzen und der Inhalt analysiert. Auch die Flüssigkeit in *A* wurde am Ende des Versuches analysiert. Dass diese Methode sehr gute Resultate gibt, geht aus folgenden Bestimmungen hervor, die mit Flüssigkeiten nahezu gleicher Zusammensetzung ausgeführt wurden.

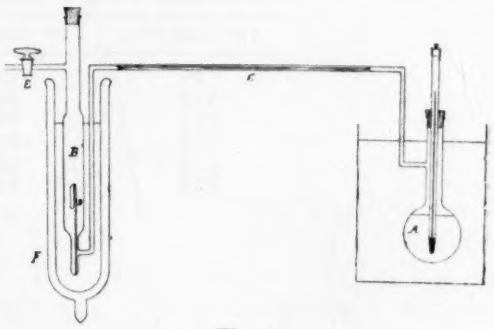


Fig. 6.

Temperatur	Dauer der Destillation	Zusammensetzung der Flüssigkeit	Zusammensetzung des Dampfes
I. —0·3 bis 0·0°	20 Min.	42·8 Atom-% *S*	32·0 Atom-% *S*
II. —0·3 „ 0·0°	20 „	43·1	32·3
III. —0·3 „ —0·2°	10 „	43·2	32·6
I. —0·3 bis 0·1°	15 Min.	41·6 Atom-% *S*	30·3 Atom-% *S*
II. —0·3 „ 0·1°	4 „	41·6	30·5

Man ersieht hieraus, dass ein Temperaturunterschied von 0·2—0·3° keinen merkbaren Einfluss auf die Dampfzusammensetzung hat, ebenso wenig beeinflusst ein Unterschied in der Dauer der Destillation das Resultat. Bemerkt sei noch, dass bei obiger Zusammensetzung die Dampfzusammensetzung sich sehr stark mit der Flüssigkeitszusammensetzung ändert.

In der folgenden Tabelle sind die erhaltenen Werte zusammengestellt; sie sind die Mittelwerte von wenigstens zwei gut stimmenden Versuchen.

Temperatur = 0°.

Zusammensetzung in Atom-% *S*	
des Dampfes	der Flüssigkeit
4·7	28·7
21·6	34·9
29·8	39·9
30·4	41·6
32·3	43·0
33·3	45·2

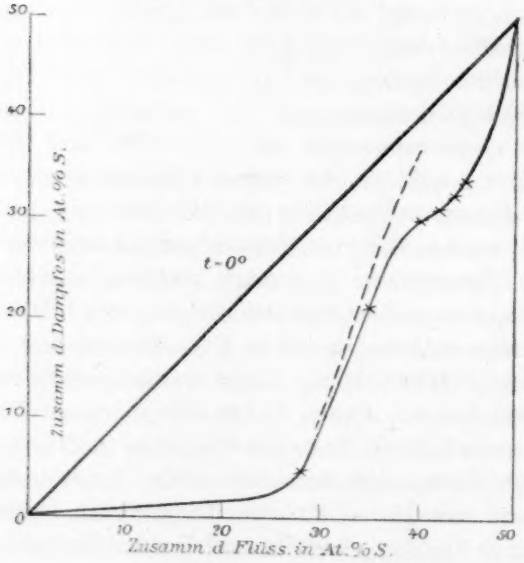


Fig. 7.

In Fig. 7 ist die Kurve konstruiert worden, welche die Zusammensetzung des Dampfes als Funktion derjenigen der Flüssigkeit darstellt. Man ersieht hieraus, dass Flüssigkeiten von 0—25 Atom-% *S* einen Dampf liefern, der fast aus reinem Chlor besteht, dass bei Flüssigkeiten von 25—35 Atom-% *S* der Schwefelgehalt des Dampfes stark zunimmt, und dass die Kurve in der Nähe von 37 Atom-% *S* eine sehr deutliche Ausbuchtung zeigt. Die von Ruff und Fischer erhaltene Kurve habe

ich in derselben Figur gestrichelt angegeben, bis 35 Atom-% S fällt diese fast mit der meinigen zusammen, bei höherm Schwefelgehalt gehen die beiden aber stark auseinander.

b_3. Betrachtung des vollständigen PX-Diagramms für 0°.

Die Bedeutung des Zusammenhanges zwischen Dampf und Flüssigkeitszusammensetzung wird deutlicher, wenn wir aus diesem und der bekannten Dampfdruckkurve für die Flüssigkeit, die px-Kurve für den Dampf konstruieren, die untere in Fig. 8.

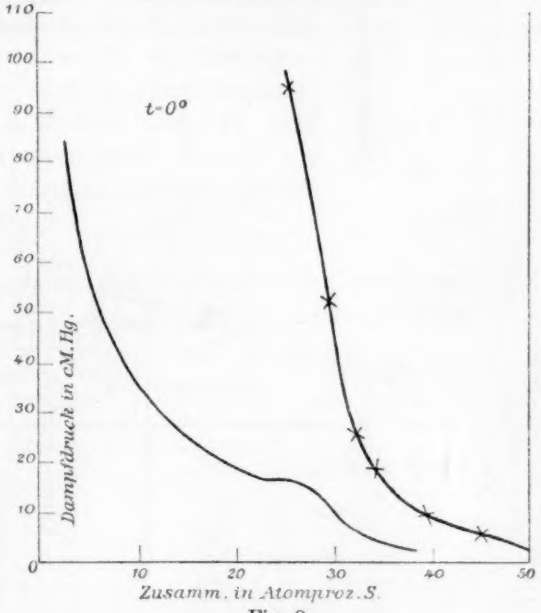


Fig. 8.

Man ersieht hieraus, dass, während die Kurve für die Flüssigkeit eine ziemlich regelmässige Gestalt hat, die Dampfkurve eine deutliche Ausbuchtung zeigt; die Mitte dieser Ausbuchtung liegt bei etwa 30 Atom-% S; diese Unregelmässigkeit in der Dampfkurve wäre durch das Vorhandensein einer Verbindung zu erklären, und zwar kann es sich, weil die Ausbuchtung nahe an 33 Atom-% S liegt, um die Verbindung SCl_2 handeln. Daneben kann zwar eine geringe Menge einer andern Verbindung, z. B. SCl_4, bestehen.

c_1. Bestimmung der Siedepunktskurven von Chlor bis Schwefel, für SCl_2-haltige Flüssigkeiten.

Zur Bestimmung der Siedepunkte wurde, mit kleinen Änderungen, der von Zawidski[1]) und Hollmann[2]) verwandte Apparat benutzt.

[1]) Diese Zeitschr. **35**, 129 (1900). [2]) Diese Zeitschr. **43**, 129 (1903).

In Fig. 9 ist A ein zylinderförmiges Gefäss, an welchem ein Seitenrohr M mit einem Hahne K angeschmolzen ist. Das Gefäss hat drei Hälse mit Schliffen. Der erste Schliff hat eine Öse, an der ein in $^1/_5{}^\circ$ geteiltes Thermometer hängt. Durch den zweiten Schliff gehen zwei Platindrähte, an deren unterm Ende eine dünne Platinspirale B angebracht ist. Der dritte Schliff trägt den aufsteigenden Kühler C. Das Seitenrohr M ist gebogen und kann mit dem absteigenden Kühler D oder D' verbunden werden; der kondensierte Dampf sammelt sich in E oder E'. Das Seitenrohr kann an der Stelle N durch einen Manganindraht elektrisch erhitzt werden. Um bei verschiedenen Versuchen

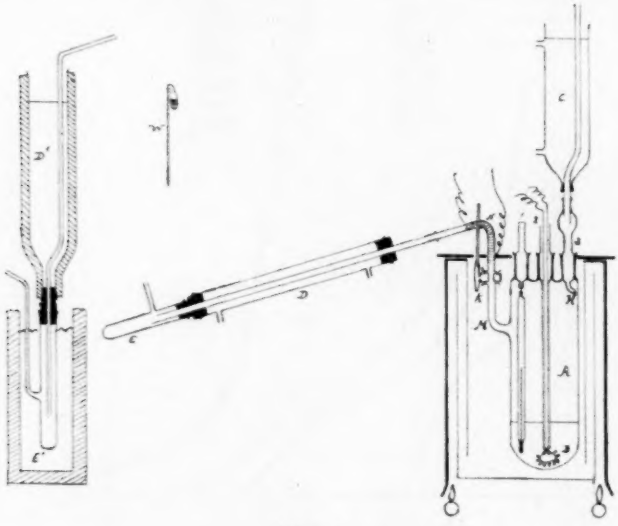


Fig. 9.

den Druck im Apparate ungefähr gleich zu halten, wurde der Kühler C und das Röhrchen E mit der in Fig. 10 gezeichneten Vorrichtung verbunden, welche ohne weiteres verständlich ist. Die Arbeitsmethode war folgende: In das Siedegefäss, dessen Hahn K verschlossen war, wurden etwa 50 ccm einer Flüssigkeit bekannter Zusammensetzung gebracht und A in ein Paraffinbad gestellt, wenn der Siedepunkt unterhalb 150° lag, in ein doppelwandiges Luftbad, wenn die Flüssigkeit höher siedete. Für Siedepunkte niedriger als die Temperatur der Umgebung wurde das Gefäss in ein Glas mit Alkohol und Kohlensäure gestellt. Alsdann wurden die beiden Kühler mit Wasser, Eis oder Alkohol und Kohlensäure beschickt. Im erstern Falle wurde als absteigender Kühler D, in beiden letztern Fällen D' benutzt. Bei -70°

konnten auch die leichtsiedenden Dämpfe kondensiert werden. Dann wurde das Bad, in welchem sich *A* befand, langsam erwärmt, und auch die Platinspirale *B* und der Manganindraht bei *N* elektrisch erhitzt. Wenn die Flüssigkeit siedete, wurde die Temperatur des Aussenbades so reguliert, dass dieselbe 1—2° oberhalb des Siedepunkts blieb, und wenn der Siedepunkt sich als konstant herausstellte, — unabhängig von kleinen Variationen der Temperatur und der Stromstärke, welche die Platinspirale *B* erhitzte, — wurde die Flüssigkeit destilliert und das Destillat analysiert. Die beobachteten Siedepunkte, Dampf- und Flüssigkeitszusammensetzungen sind folgende.

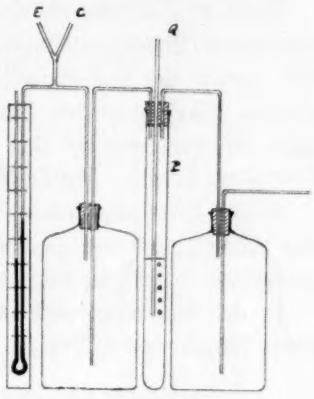


Fig. 10.

Siedepunkte von Flüssigkeiten, welche nach ihrer Bereitung einige Tage gestanden hatten.

Nr.	Zusammensetzung der Flüssigkeit	Siedepunkt	Zusammensetzung des Dampfes	Bemerkungen
1.	11·4 Atom-% *S*	— 25·0°	—	Der Druck war bei allen Versuchen 740 mm.
2.	17·1	— 16·4	0·8 Atom-% *S*	
3.	26·9	— 0·6	—	
4.	29·2	+ 12·0	5·3	13., 14., 22., 23., 24. und 26. wurden im Luftbade erwärmt.
5.	30·5	18·8	—	
6.	32·0	32·0	18·0	
7.	35·6	50·2	—	25. und 27. sind vorläufige Bestimmungen, in einem Kolben mit Rückflusskühler.
8.	36·0	51·4	25·6	
9.	39·2	64·8	31·6	
10.	42·7	78·6	—	
11.	43·9	83·8	—	Erhitzung mit freier Flamme.
12.	48·0	105·0	40·0	
13.	49·2	132·0	46·7	Die übrigen wurden in einem flüssigen Bade erhitzt, dessen Temperatur 1—2° höher als der Siedepunkt war. Die Stromstärke betrug gewöhnlich 0·5—1·0 Ampère. Bei 12., 16., 17., 20. wurde die Schwefelsäure als $BaSO_4$ gewogen, bei den andern titriert.
14.	49·2	132·9	47·7	
15.	49·7	134·6	47·6	
16.	50·3	135·4	48·0	
17.	52·0	138·4	49·6	
18.	54·0	141·8	50·1	
19.	56·2	142·8	49·2	
20.	60·2	146·2	50·0	
21.	61·6	146·8	49·7	
22.	66·4	150·4	49·4	
23.	76·5	162·8	49·7	
24.	90·5	212	49·9	
25.	93·7	264	—	
26.	96·1	320	55·5	
27.	98·9	415	—	

c_2. Bestimmung der Siedepunktskurven von reinen Gemischen von S_2Cl_2 und Cl_2.

Beim Mischen des S_2Cl_2 und Cl_2 wurde beobachtet, dass die frisch dargestellten Flüssigkeiten auch bei Zimmertemperatur eine rein gelbe Farbe hatten, die nur allmählich in eine rote überging. Die Annahme lag nahe, dass die gelben Flüssigkeiten Mischungen von S_2Cl_2 und Cl_2 waren, im Gegensatz zu den alten, roten, welche, wie gezeigt worden ist, wenigstens eine Verbindung, SCl_2, enthalten.

Wenn diese Annahme richtig ist, so werden die gelben und die roten Flüssigkeiten von gleicher Zusammensetzung wahrscheinlich einen Unterschied des Siedepunkts zeigen.

In der Tat ergab sich ein sehr grosser Unterschied, wie aus folgender Tabelle ersichtlich ist.

Siedepunkte der SCl_2-freien Flüssigkeiten.

Nr.	Zusammensetzung der Flüssigkeit	Siedepunkt	Zusammensetzung des Dampfes
1.	32·2 Atom-% S	— 19°	—
2.	39·1	— 6	0·8 Atom-% S
3.	43·6	+ 5	0·9
4.	47·5	+ 35	2·2
5.	48·2	+ 50	—

Zu bemerken ist, dass die Siedepunkte bei den Versuchen Nr. 4 und 5 nicht ganz sicher sind, weil während des Siedens die Farbe sich schon etwas ins Rötliche änderte.

In Fig. 11 sind die Siedepunktskurven gezeichnet worden. Als Abszisse ist die Zusammensetzung in Atom-% S, als Ordinate der Siedepunkt aufgetragen. Die Kurven 3 und 5 geben den Siedepunkt als Funktion der Flüssigkeitszusammensetzung an, 4 und 6 den Siedepunkt als Funktion der Dampfzusammensetzung für SCl_2-haltige Flüssigkeiten, 1 und 2 ebenso für Gemische von S_2Cl_2 und Cl_2. Der punktierte Teil dieser letztern hat nicht bestimmt werden können. 7 ist die von Michaëlis (15) erhaltene Kurve, die er bekam, als er S_2Cl_2 bei verschiedenen Temperaturen mit Cl_2 sättigte.

Um zu zeigen, inwiefern meine Bestimmungen untereinander übereinstimmen, und um dieselben bequem mit den Resultaten anderer vergleichen zu können, habe ich in Fig. 12 die beobachteten Siedepunkte von Flüssigkeiten von 49—67 Atom-% S und deren Dampfzusammensetzungen auf einer grössern Skala aufgetragen.

Man ersieht hieraus, dass die von mir bestimmten Siedepunkte

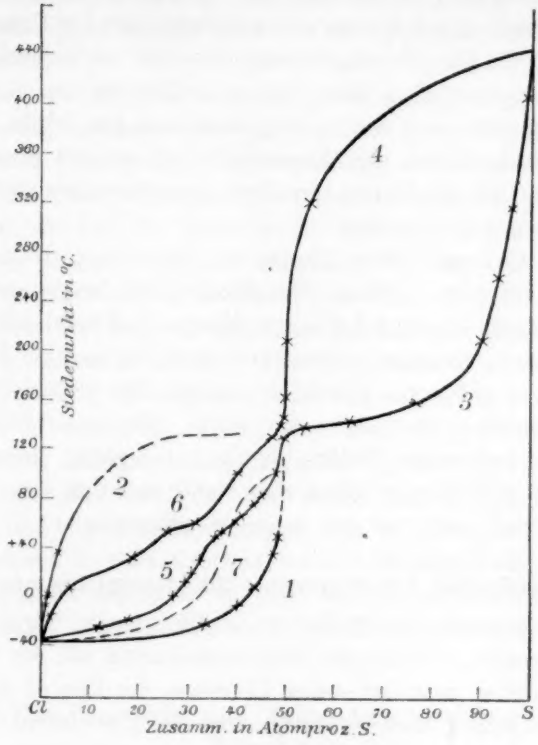

Siedepunkt in °C.
Zusamm. in Atomproz. S.
Cl
S
1
2
3
4
5
6
7

Fig. 11.

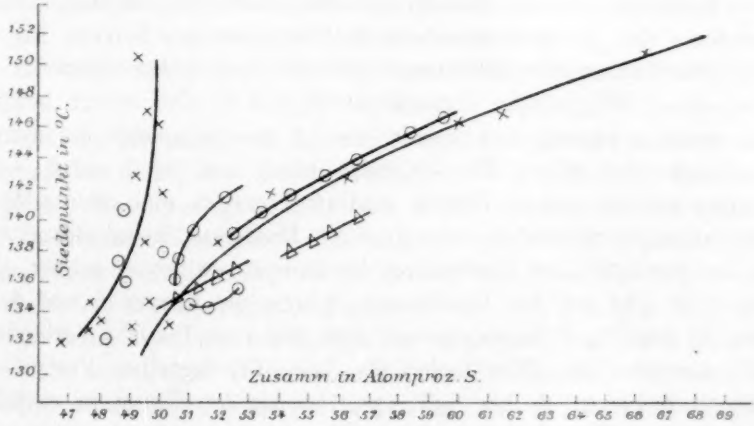

Siedepunkt in °C.
Zusamm in Atomproz. S.

Fig. 12.

(durch $\times$ angedeutet) in der Nähe von S_2Cl_2 ziemlich weit auseinander liegen, bei den schwefelreichern Flüssigkeiten ist der Unterschied geringer. Auch die Dampfzusammensetzungen sind so unregelmässig verteilt, dass man unmöglich durch alle diese Punkte eine Kurve ziehen kann. Darum wurde von den bei den Bestimmungen 13, 14, 15 und 16 gefundenen Siedepunkten der Durchschnitt genommen. Ebenso von 17, 18, 19 und 20, 21, 22. Durch diese Durchschnittspunkte sind die Siedepunktskurven gezogen worden.

Die mit ○ angedeuteten Punkte sind von Aronstein und Meihuizen (22) gefunden worden. Die Punkte, welche sie in einer Versuchsreihe, durch Zusetzen bekannter Mengen Schwefel erhielten, sind durch eine Kurve vereinigt worden, und zwar liegen diese Punkte auch merklich auf einer Kurve. Die Abweichungen für verschiedene Reihen von Beobachtungen sind aber sehr stark. Die von Orndorff und Terrasse (21) bestimmten Punkte, durch △ angegeben, liegen auch auf einer Kurve; ihre Kurven fallen aber weder mit den von Aronstein und Meihuizen, noch mit den meinigen zusammen.

c_3. Diskussion des TX-Diagramms für atmosphärischen Druck.

Aus der Betrachtung der Kurven in Fig. 11 geht folgendes hervor. Der Zwischenraum, welchen die Siedepunktskurven bei der Zusammensetzung SCl haben, und der stetige Übergang der Kurven für $SCl + S$ und $SCl + Cl$ zeigen, dass die Verbindung S_2Cl_2 bei ihrem Siedepunkte teilweise dissociiert ist. Die Dissociation ist wahrscheinlich gering, weil der Unterschied zwischen Dampf- und Flüssigkeitszusammensetzung klein ist. Betrachten wir die Siedepunktskurven von S_2Cl_2 bis Cl_2, so fällt besonders der grosse Unterschied auf zwischen den Kurven für die frischbereiteten gelben Mischungen (1 und 2), und denjenigen für die alten, roten, SCl_2-haltigen Flüssigkeiten (5 und 6). Die erstern besitzen die bekannte regelmässige Gestalt, welche im allgemeinen die Kurven für Mischungen zeigen. Wir schliessen daher, dass bei 5 und 6, schon darum, weil sie andere Kurven sind als 1 und 2, eine oder mehrere Verbindungen vorhanden sein müssen. Dass eine dieser sicher SCl_2 ist, hat uns schon die Bestimmung der Dampfdruckkurven gelehrt, aber auch hier geht aus der Annäherung, welche die Kurven 5 und 6 bei etwa 33 Atom-% S zeigen, hervor, dass hier zum Teil die Verbindung SCl_2 anwesend ist. Wir finden also bei SCl_2 denselben Verlauf der Siedepunktskurven als bei S_2Cl_2, nur ist der Zwischenraum zwischen Dampf- und Flüssigkeitskurve bei SCl_2 grösser, wahrscheinlich wird also SCl_2 auch stärker dissociiert sein. Ob zwischen SCl_2 und Cl_2

noch eine andere Verbindung anwesend ist, zeigen die Kurven nicht mit Bestimmtheit. Vielleicht sind Andeutungen für die Existenz von SCl_4 vorhanden.

Dass die von Michaëlis gefundene Kurve (7, Fig. 11) nicht mit 5 zusammenfällt, sondern zwischen 5 und 1 liegt, deutet darauf hin, dass in seinen Flüssigkeiten die Verbindung zwischen S_2Cl_2 und Cl_2 nur teilweise zustande gekommen war, was wegen der grossen Langsamheit, mit welcher die Reaktion bei niedriger Temperatur verläuft, nicht Wunder nehmen kann. Schliesslich, da wir jetzt wissen, dass alte rote Flüssigkeiten keine einfachen Gemische von S_2Cl_2 und Cl_2 sind, bekommen die auf Seite 56 zitierten Molekulargewichtsbestimmungen an SCl_2 eine andere Bedeutung. Die gefundenen Werte stimmten mit demjenigen für SCl_2 überein. Eine Mischung von $S_2Cl_2 + Cl_2$ hat jedoch dasselbe Molekulargewicht als SCl_2, und durch diese Bestimmungen ist somit bewiesen, dass die untersuchten Flüssigkeiten entweder Gemische von S_2Cl_2 und Cl_2 sind oder die Verbindung SCl_2 enthalten. Der Siedepunkt und die rote Farbe zeigen, dass es keine blossen Gemische sind, wir müssen also die Existenz von SCl_2-Molekeln annehmen. Auch im Dampfzustande haben wir es nicht mit blossen Mischungen zu tun, denn der Dampf kondensiert sich sofort zu einer roten Flüssigkeit.

III. Gleichgewicht und Zustandsänderungen in der Flüssigkeit.

a. Vergleichende dilatometrische Versuche über den schliesslich erreichten Gleichgewichtszustand in Flüssigkeiten verschiedener Zusammensetzung. Betrachtungen über die Zusammensetzung der gebildeten Verbindung.

Als aus der langsamen Farbeänderung von Chlorschwefelgemischen sich ergeben hatte, dass die Verbindung von Cl_2 und S_2Cl_2 mit nicht zu grosser Geschwindigkeit stattfindet, wurde versucht, ob die Bildung der Verbindung (oder der Verbindungen) auch mit einer leicht messbaren Eigenschaftsänderung verknüpft sei, um einen Einblick in den Mechanismus der Reaktion zu gewinnen.

Es ergab sich, dass die Verbindung unter einer zwar nicht grossen, aber doch merklichen Volumenverminderung stattfindet. Um diese zu messen, wurde ein gewogenes Dilatometer, dessen Reservoir und Kapillare einen bekannten Inhalt hatten, teilweise mit Chlorschwefel gefüllt und wieder gewogen; dann wurde dasselbe mit flüssigem Chlor ange-

füllt, zugeschmolzen und am Ende des Versuchs gewogen. Die Zusammensetzung der Flüssigkeit war also bekannt. Das Dilatometer wurde mit einer Skala versehen, in ein Bad von konstanter Temperatur gestellt und die Höhe der Flüssigkeitssäule und die Zeit notiert.

Wenden wir uns zuerst der Betrachtung der totalen Kontraktion zu, um daraus auf die Zusammensetzung der Verbindung zu schliessen. Hierzu müssen wir eine Beziehung zwischen Volumen und Konzentration der Verbindung voraussetzen. Wir können zunächst annehmen, dass das Volumen eine lineare Funktion der Zusammensetzung ist, was für viele flüssige Gemische mit grosser Annäherung gültig ist; es ist dann die Kontraktion der gebildeten Menge der Verbindung proportional. Auch nehmen wir vorläufig an, dass nur eine Verbindung vorhanden ist. Wenn sich eine Verbindung SCl_x bildet, wird diese in maximaler Menge in einer Flüssigkeit der Bruttozusammensetzung SCl_x anwesend sein; also wird für diese Zusammensetzung die Kontraktion, wenn sie der Menge der Verbindung proportional ist, einen maximalen Wert haben.

Um die Kontraktion bei verschiedenen Versuchen untereinander vergleichen zu können, müssen wir die beobachtete Kontraktion durch die Gesamtanzahl Molekeln $S_2Cl_2 + Cl_2$ dividieren und diese Molekularkontraktion als Funktion der Zusammensetzung auftragen; dann lässt sich ersehen, wo diese Kurve ein Maximum zeigt. Als Anfangsvolumen wurde das gemessene Volumen des frischgemischten $S_2Cl_2 + Cl_2$ genommen, nicht die berechnete Summe der Volumina, wovon weiter die Rede ist.

In folgender Tabelle findet man die bei 0° an verschiedenen Mischungen gemessenen Molekularkontraktionen.

Temperatur = 0·0°.

Molekularkontraktion in ccm	Zusammensetzung der Flüssigkeit in Mol-% S_2Cl_2
0·25	11·2
0·35	28·7
0·60	35·6
0·67	44·7
0·59	54·6
0·30	76·6

In Fig. 13 ist als Abszisse die Zusammensetzung in Mol-% S_2Cl_2, also:

$$100 \frac{\text{Mol. } S_2Cl_2}{\text{Mol. } S_2Cl_2 + \text{Mol. } Cl_2'}$$

aufgetragen, als Ordinate die Molekularkontraktion in ccm.

Aus der Betrachtung von Fig. 13 ergibt sich, dass die Kurve ein Maximum bei etwa 50 Mol-% S_2Cl_2 zeigt, woraus man schliessen könnte,

dass die gebildete Verbindung SCl_2 sei. Diese Schlussfolgerung stützt sich dann aber auf zwei Voraussetzungen, die womöglich noch weiter geprüft werden sollen, nämlich darauf, dass nur eine Verbindung entsteht, und dass deren Menge der Kontraktion proportional ist. Was diese letztere Voraussetzung betrifft, so können die weitern Messungen uns etwas lehren.

Tragen wir dazu das Molekularvolumen der Gemische von S_2Cl_2 und der SCl_2-haltigen Flüssigkeiten als Funktion der Zusammensetzung auf.

Auch aus dieser Darstellungsweise muss sich zeigen, welche Zusammensetzung die gebildete Verbindung hat. Denn wenn keine Ver-

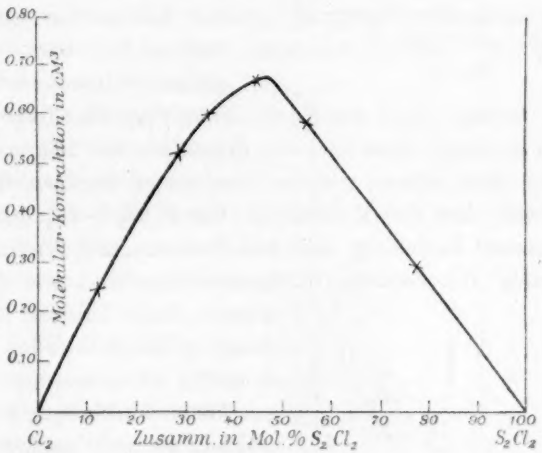


Fig. 13.

bindung vorhanden ist, muss nach unserer Voraussetzung Linie $V = f(x)$ eine Gerade sein. Wäre eine Verbindung, z. B. SCl_2 vorhanden, die gar nicht dissociiert wäre, so würde die Kurve $V = f(x)$ aus zwei Geraden bestehen, welche einander bei der Zusammensetzung der Verbindung scharf begegnen. Ist dagegen die Verbindung teilweise dissociiert, so gehen die beiden Kurven bei der Zusammensetzung SCl_2 stetig ineinander über. Weil nun, ausser dem Volumen der SCl_2-haltigen Flüssigkeiten auch dasjenige der Mischungen gemessen worden ist, können wir prüfen, inwiefern wenigstens für Mischungen von S_2Cl_2 und Cl_2 die Voraussetzung richtig ist, dass das Molekularvolumen linear von der Zusammensetzung abhängt. In Fig. 14 sind die Molekularvolumina in ccm als Ordinate, die Zusammensetzung in Mol.-% S_2Cl_2

als Abszisse aufgetragen. Die untere Kurve gibt das Volumen der SCl_2-haltigen Flüssigkeiten, die mittlere Kurve das gemessene Volumen der reinen Mischungen, die obere Gerade das berechnete Volumen der Mischungen. Es tritt hierbei nicht deutlich an den Tag, ob man für die SCl_2-haltigen Flüssigkeiten eine regelmässig verlaufende Kurve hat, oder ob die Kurve aus zwei stetig ineinander übergehenden Kurven besteht. Dies hat seine Ursache darin, dass die Kontraktion nur ein sehr kleiner Teil, höchstens $^1/_{100}$ des ganzen Volumens ist. Wohl aber ersieht man hieraus, dass die Kurve $V = f(x)$ für die SCl_2-haltigen Flüssigkeiten ungefähr ebensoviel von derjenigen der reinen Mischungen abweicht, wie diese letztere von der berechneten Geraden. Weil es sich also herausstellt, dass für Mischungen von $S_2Cl_2 + Cl_2$ Abweichungen von einer linearen Beziehung zwischen Volumen und Zusammensetzung bestehen, welche von derselben Grössenordnung sind, wie die Kontraktionen durch Bildung der Verbindung, so erscheint auch die Proportionalität zwischen der Menge der gebildeten Verbindung und der Kontraktion als nicht ganz sicher. Hierdurch wird der Beweis für die Existenz der Verbindung SCl_2, welcher auf die Anwesenheit des Maximums in der Nähe von 50 Mol.-% S_2Cl_2 gegründet ist, geschwächt.

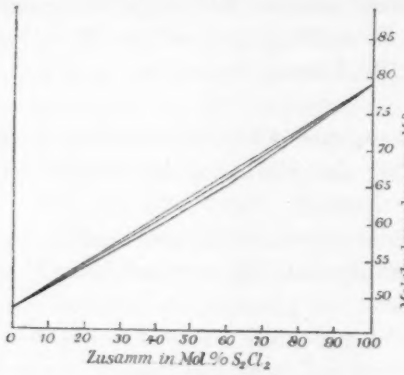


Fig. 14.

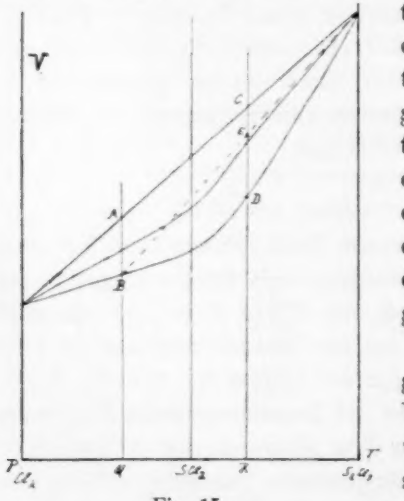


Fig. 15.

Weitere Auskunft über diese Frage gibt aber noch die Betrachtung der Volumenänderungen bei Mischung von SCl_2-haltigen Flüssigkeiten verschiedener Zusammensetzung mit S_2Cl_2 oder Cl_2. Betrachten wir hierzu die schematische Fig. 15, worin zur Deutlichkeit die zwei Kurven in grösserer Entfernung voneinander und von der Geraden gezeichnet sind, als in Fig. 14. Für eine SCl_2-haltige Flüssigkeit der Zusammen-

setzung R, also PR Mol. S_2Cl_2, $1 - PR$ Mol. Cl_2 ist die totale Kontraktion, wenn Verbindung eintritt, CD, wenn man als Anfangsvolumen nicht das beobachtete, sondern das berechnete Volumen der Mischung nimmt. Stellen wir nun eine Flüssigkeit R dar aus S_2Cl_2 und eine Flüssigkeit der Zusammensetzung Q, so ist das Volumen des Gemisches, wenn bei der Mischung allein keine Kontraktion stattfindet, $= RE$. Das Endvolumen ist RD, also ist die Kontraktion, wenn Verbindung eintritt, in diesem Falle $= ED$. Diese Kontraktion ED können wir berechnen aus den Zusammensetzungen Q und R und den bekannten totalen Kontraktionen AB und CD, denn:

$$ED = CD - EC = CD - AB\frac{1-PR}{1-QP}.$$

Wir können nun ED messen, also die Voraussetzung, dass bei der Mischung keine Kontraktion stattfindet, prüfen. ED ist die Kontraktion, welche man beobachtet, wenn man als Anfangsvolumen das berechnete Volumen nimmt; diese für unsere Berechnung benötigte Kontraktion habe ich in Fig. 16 als Funktion der Zusammensetzung aufgetragen. Die Stücke AB, CD in Fig. 16 sind also dieselben wie AB, CD in Fig. 15. Zuerst können wir aus der Figur qualitativ ableiten, welche Kontraktion Flüssigkeiten verschiedener Zusammensetzung mit S_2Cl_2 und Cl_2 liefern werden. So liefert z. B.

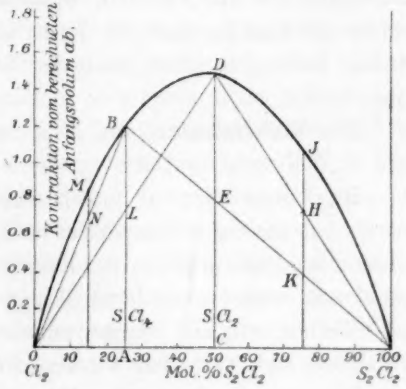


Fig. 16.

eine Flüssigkeit von 50 Mol.-% S_2Cl_2 bei der Verbindung mit S_2Cl_2 zu einer Flüssigkeit der Zusammensetzung 75 Mol.-% S_2Cl_2 eine Kontraktion JH.

Die Kontraktion bei Verbindung mit Cl_2 zu 25 Mol.-% S_2Cl_2, BL wird ungefähr ebenso gross sein, weil die Kurve fast symmetrisch hinsichtlich der Geraden CD ist.

Nimmt man aber eine Flüssigkeit der Zusammensetzung 25 Mol-% S_2Cl_2, so gibt diese, wenn sie sich mit S_2Cl_2 zu 75 Mol.-% S_2Cl_2 verbindet, eine Kontraktion $JK > JH$, wenn sie sich mit Chlor zu 15 Mol.-% S_2Cl_2 verbindet, so bekommt man eine kleine Kontraktion MN.

Die Ausführung dieser Versuche ergab nun, dass die Resultate zwar qualitativ mit den erwarteten stimmten, dass aber die gefundene Kontraktion kleiner ist als die berechnete.

Die Beobachtungen sind in folgender Tabelle zusammengestellt.

Zusammensetzung in Mol-% S_2Cl_2		Molekulare Kontraktion in ccm	
der ursprünglichen Flüssigkeit	nach Verbindung mit Cl_2 oder S_2Cl_2	Beobachtet	Berechnet
26·8	65·6	0·28	0·76
24·3	12·2	0·01	—
52·0	76·6	0·02	—
47·7	22·2	0·05	0·42

Weil die beobachtete Kontraktion kleiner ist als die berechnete, müssen wir daher schliessen, dass auch schon beim blossen Mischen der SCl_2-haltigen Flüssigkeiten mit S_2Cl_2 oder Cl_2 Kontraktion stattfindet, und zwar eine solche, welche ebenso gross oder grösser ist als die durch die weitergehende Bildung der Verbindung verursachte. Daher bietet eine Diskussion über die Natur dieser Flüssigkeiten auf Grund letzterer Kontraktion wenig Aussicht, diese Frage entscheiden zu können. Die einzige Diskussion über die Natur dieser Mischungen, zu welcher wir Anlass haben, ist eine über das Vorhandensein von SCl_2 oder SCl_4 oder beider.

Das Vorhandensein von SCl_2 hat sich aus dem Studium der PX- und TX-Kurven ergeben.

Ruff und Fischer haben gezeigt, dass sich aus diesen Flüssigkeiten bei niedriger Temperatur SCl_4 abscheidet. Meiner Ansicht nach müssen wir dann auch in der Flüssigkeit die Existenz von SCl_4-Molekeln annehmen, wenn auch deren Menge gering sein kann.

Wollen wir nun zuerst untersuchen, wie die beobachteten Kontraktionen sich verhalten würden, wenn wir in der Voraussetzung, dass nur SCl_2 anwesend ist, eine Flüssigkeit von 25 Mol-% S_2Cl_2 und eine von 50 Mol-% S_2Cl_2 mit S_2Cl_2 oder Cl_2 mischen, dann in der Voraussetzung, dass nur SCl_4 vorhanden ist.

Nehmen wir an, es bildet sich SCl_2, so wird eine Flüssigkeit von 50 Mol-% S_2Cl_2 bei Mischung mit S_2Cl_2 oder Cl_2 eine kleine Volumenverminderung zeigen, wegen der Verschiebung des Gleichgewichtes; diese Kontraktion wird dieselbe sein, ob man S_2Cl_2 oder Cl_2 zusetzt.

Bei einer Flüssigkeit von 25 Mol-% S_2Cl_2 wird, weil schon ein grosser Überschuss Chlor anwesend ist, diese Zugabe von Chlor, also eine Vergrösserung des Überschusses, eine sehr kleine Volumenänderung veranlassen, dagegen veranlasst ein Zusatz von S_2Cl_2 eine grosse Kontraktion, weil sich hier der Überschuss an Chlor mit S_2Cl_2 verbindet.

Wenn SCl_4 statt SCl_2 anwesend ist, so sind die Verhältnisse umgekehrt. Eine Flüssigkeit von 25 Mol-% S_2Cl_2 gibt alsdann mit Cl_2 oder

S_2Cl_2 eine kleine Kontraktion, eine Flüssigkeit von 50 Mol-% S_2Cl_2 gibt mit Cl_2 dagegen eine grosse Kontraktion.

Aus den Seite 80 erwähnten Versuchen geht hervor, dass die Kontraktionen sich im grossen und ganzen verhalten, wie aus der Voraussetzung, dass nur SCl_2 vorhanden ist, hergeleitet wurde.

Aus der Tatsache, dass die Volumenverminderung bei Mischung einer Flüssigkeit von 50 Mol-% S_2Cl_2 mit Chlor grösser ist als bei Mischung mit S_2Cl_2, und daraus, dass das Maximum der Kontraktionen nicht genau bei 50 Mol-% S_2Cl_2 liegt, sondern etwas nach der Chlorseite verschoben ist, könnte man auf die Anwesenheit einer geringen Menge SCl_4 schliessen.

Nachdem also der Gleichgewichtszustand von Flüssigkeiten verschiedener Zusammensetzung bei einer Temperatur untersucht war, blieb noch übrig, die Änderung der Gleichgewichtslage mit der Temperatur zu studieren. Die bei der Verbindung auftretende Wärmeentwicklung (siehe den folgenden Abschnitt) hatte schon gezeigt, dass bei höherer Temperatur die Menge der Verbindung abnehmen muss. Wenn man also ein Dilatometer, dessen Flüssigkeit den Gleichgewichtszustand bei 0° erreicht hat, erwärmt, bis das Gleichgewicht bei dieser höhern Temperatur erreicht ist, und dann schnell auf 0° abkühlt, so muss die Flüssigkeit etwas höher in den Kapillaren stehen als dem ursprünglichen Nullpunkt entspricht, und langsam zu diesem Werte sinken.

Dies wurde mit verschiedenen Dilatometern zwischen 0 und 40° versucht, keines ergab aber eine Änderung des Nullpunktes nach dem Erwärmen. Die Verschiebung des Gleichgewichts ist daher gering.

b. Dilatometrische Bestimmung der Reaktionsgeschwindigkeit. Betrachtungen über den Mechanismus der Reaktion.

Nachdem also durch die Bestimmung der totalen Kontraktion wahrscheinlich geworden war, dass die sich bildende Verbindung SCl_2 ist, neben welcher sich in geringer Menge SCl_4 bilden kann, blieb noch übrig, durch das Studium des Verlaufes der Kontraktion mit der Zeit festzustellen, in welcher Weise die Reaktion stattfindet.

In den Figg. 17 und 18 sind die Kurven gezeichnet worden, welche die Kontraktion als Funktion der Zeit geben. Als Abszisse ist dabei die Zeit in Stunden genommen, als Ordinate die Kontraktion in cm der Kapillare.

Aus folgender Tabelle findet man die zugehörigen Temperaturen und Zusammensetzungen.

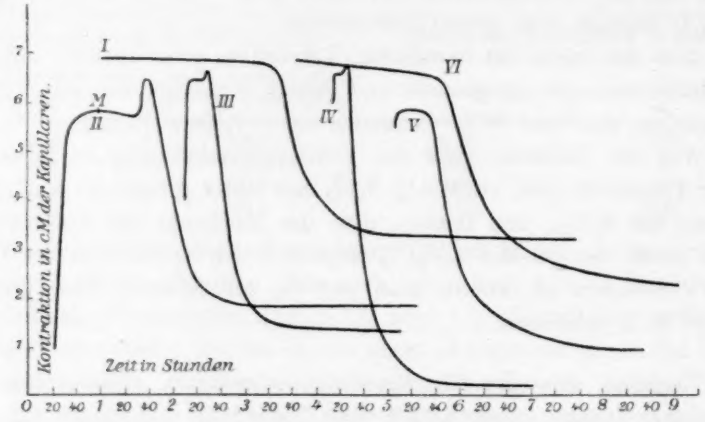


Fig. 17.

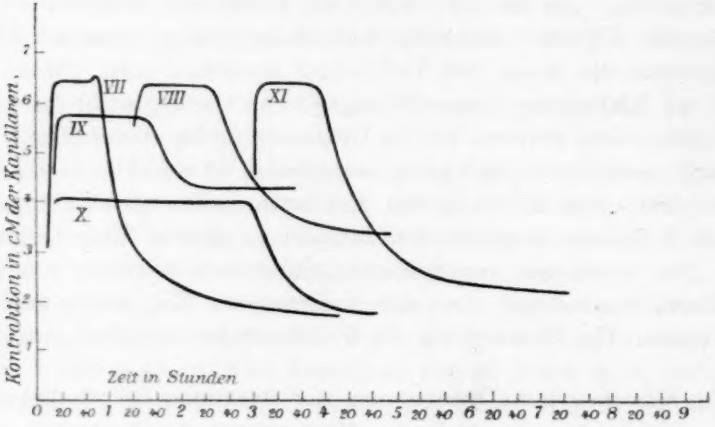


Fig. 18.

Nr.	Zusammensetzung in Atom-% S	Temperatur
I.	19·5	$-10°$
II.	21·0	0
III.	20·0	$+14·2$
IV.	34·2	-10
V.	35·1	0
VI.	32·3	$+14·0$
VII.	22·2	0
VIII.	26·1	0
IX.	43·0	0
X.	10·1	0
XI.	31·8	0

Die Kontraktion ist ausgedrückt in cm der Kapillare. Weil diese bei verschiedenen Dilatometern eine verschiedene Weite hatte, und auch die Reservoire ungleich gross waren, sind die Kontraktionen für verschiedene Versuche nicht ganz vergleichbar. Da es sich aber herausstellte, dass ein quantitativer Vergleich wenig lehrte, habe ich die Kontraktionen nicht auf eine gleiche Skala reduziert. Der allgemeine Verlauf dieser Kurven war folgender. Der erste stark steigende Teil gibt die Ausdehnung an, während die bei niedriger Temperatur bereitete Mischung die Badtemperatur annahm. Weiter sind die Kurven wenig geneigt, dann wird die Neigung plötzlich viel stärker, bleibt einige Zeit konstant, um danach bis zum Ende des Versuches stetig abzunehmen, bis die Kurve horizontal verläuft. Einige dieser Kurven (II, III, IV, VII) zeigen eine nach oben gerichtete kleine Spitze, d. h. die Flüssigkeit stieg an einem gewissen Zeitpunkte schnell empor und sank bald darauf wieder. Die Vermutung lag nahe, dass dieses Verhalten einer plötzlichen Wärmeentwicklung zuzuschreiben war, besonders weil diese Ausdehnung bei II, wo das Dilatometer nur mit Eisstücken, nicht mit Eiswasser auf seiner Temperatur erhalten wurde, am stärksten hervortrat. Die Richtigkeit dieser Vermutung konnte leicht bewiesen werden, indem ein kleines Thermometer in ein mit S_2Cl_2 und Cl_2 gefülltes Rohr eingeschmolzen wurde. Die Temperatur der abgekühlten Mischung stieg erst langsam, dann aber sehr schnell bis 7° oberhalb derjenigen der Umgebung, während die erst gelbe Flüssigkeit sich rot färbte.

Wenn wir wieder annehmen, dass die Grösse der Kontraktion der Menge der gebildeten Verbindung proportional ist, so wird die Kurve, welche die Konzentration als Funktion der Zeit darstellt, $c = f(t)$, dieselbe Form wie die Kurve haben, welche das Volumen als Funktion der Zeit darstellt, $V = F(t)$, und die Neigung einer Tangente dieser letztern Kurve gibt die Reaktionsgeschwindigkeit in einem gewissen Zeitpunkte und bei einer gewissen Konzentration.

Nun würde, wenn die Reaktion nach der gewöhnlichen Gleichung der Massenwirkung verlief:

$$\frac{dC_{SCl_2}}{dt} = KC_{S_2Cl_2}C_{Cl_2} - K'C^2_{SCl_2},$$

die Kurve gleich am Anfange die maximale Neigung zeigen müssen, und diese müsste bis zum Ende stetig abnehmen. Weil nun aber die Reaktionsgeschwindigkeit erst klein ist, später zunimmt, muss irgend eine beschleunigende Wirkung vorhanden sein.

Diese Wirkung kann dadurch verursacht werden:

1. dass das gebildete SCl_2 die Bildung von SCl_2 beschleunigt, dass die Reaktion also eine autokatalytische ist;

2. dass sich zu gleicher Zeit etwas SCl_4 bildet, welches die Bildung von SCl_2 beschleunigt.

Beide Voraussetzungen können qualitativ den Verlauf der Kurven, besonders die plötzliche Beschleunigung erklären.

Es schien nun möglich, in folgender Weise zu entscheiden, ob SCl_2 oder SCl_4 katalytisch wirkt.

Vergleichen wir miteinander den Reaktionsverlauf bei Mischungen von S_2Cl_2 und Cl_2, welche in einem Falle etwas SCl_2, im andern Falle etwas SCl_4 enthalten, so wird der Reaktionsverlauf ein verschiedener sein, je nachdem SCl_2 oder SCl_4 katalytisch wirkt.

Eine Mischung von S_2Cl_2 und Cl_2, welche ein wenig SCl_2 enthält, werden wir in folgender Weise darstellen können. Wenn wir

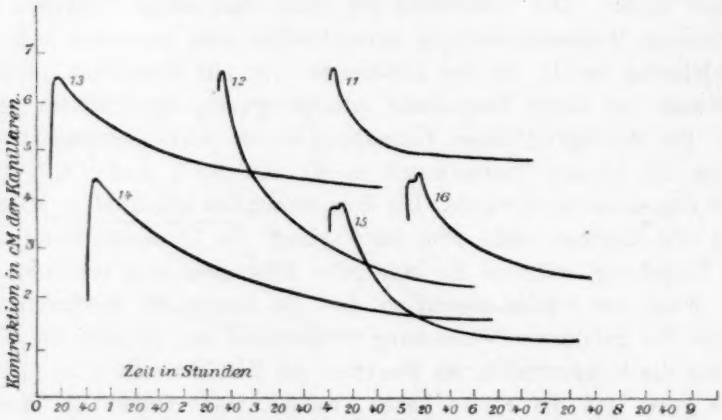


Fig. 19.

ein Dilatometer ungefähr bis zur Hälfte mit S_2Cl_2 füllen, dann eine geringe Menge Chlor zusetzen, und diese Flüssigkeit sich selbst überlassen, so wird sich, weil ein grosser Überschuss an S_2Cl_2 vorhanden ist, hauptsächlich SCl_2 bilden. Füllen wir dieses Dilatometer jetzt weiter mit Chlor, so haben wir eine Mischung von S_2Cl_2 und Cl_2, mit einer geringen Menge SCl_2. Bei dieser Flüssigkeit wird, wenn SCl_2 katalytisch beschleunigend wirkt, die Reaktion mit fast maximaler Geschwindigkeit anfangen (dies gilt nur dann, wenn die anfangs anwesende Menge SCl_2 gleich oder grösser ist als die, welche bei der plötzlichen Reaktionsbeschleunigung bei den Versuchen mit $S_2Cl_2 + Cl_2$ vorhanden war). Die auf diese Weise erhaltenen Kurven sind 15 und 16 in Fig. 19.

Umgekehrt wird, wenn wir ein Dilatometer mit Chlor und einer geringen Menge S_2Cl_2 beschicken und nach einigen Tagen mit S_2Cl_2 anfüllen, eine Mischung von S_2Cl_2 und Cl_2 mit etwas SCl_4 vorhanden sein; diese Mischungen werden eine maximale Anfangsgeschwindigkeit zeigen, wenn SCl_4 katalytisch wirkt. Die entsprechenden Kurven sind 11, 12, 13, 14 (Fig. 19). Folgende Tabelle gibt die zugehörigen Zusammensetzungen.

Temperatur = 0°.

	Zusammensetzung	
11	18·0 Atom-% S	$^1/_{30}$ der ganzen Menge S_2Cl_2 zuerst mit Chlor verbunden
12	29·0	$^1/_{60}$ „ „ „ „ „ „ „ „
13	22·4	$^1/_{5}$ „ „ „ „ „ „ „ „
14	19·5	$^1/_{7}$ „ „ „ „ „ „ „ „
15	30·9	$^1/_{15}$ der ganzen Menge Cl_2 zuerst mit S_2Cl_2 verbunden
16	23·8	$^1/_{20}$ „ „ „ „ „ „ „ „

Weil die Kurven 11, 12, 13, 14, bei denen SCl_4 anwesend war, eine maximale Anfangsgeschwindigkeit zeigen, 15 und 16, bei denen SCl_2 anwesend war, aber nicht, müssen wir schliessen, dass SCl_4 die katalytisch wirkende Substanz ist. Dass bei 15 und 16 die Zeit, welche verläuft, ehe die Reaktionsbeschleunigung eintritt, kürzer ist als bei den Versuchen mit reinem S_2Cl_2 und Cl_2, deutet darauf hin, dass auch SCl_2 in geringerm Masse katalytisch wirkt, oder dass auch hier, trotz des grossen Überschusses an S_2Cl_2, ein wenig SCl_4 gebildet worden ist. Dass SCl_4 als Katalysator auftritt, kann uns nicht Wunder nehmen, weil Perchloride oft eine stark chlorierende Wirkung ausüben. Daher wurde nach andern Substanzen gesucht, die katalytisch wirken könnten. Es ergab sich, dass JCl_3 und $SnCl_4$ die Reaktion beschleunigen, PCl_5 dieselbe aber sehr stark verzögerte, so dass erst nach einigen Tagen die rote Farbe bemerkbar wurde.

IV. Das Gleichgewicht zwischen festen Phasen und Flüssigkeit.

a. Bestimmung der Schmelzpunktskurven von S_2Cl_2 bis Schwefel.

Hierzu wurde eine Mischung bekannter Zusammensetzung in ein Glasröhrchen eingeschmolzen und dieses in einem Becherglase mit Paraffinöl langsam erwärmt. Es wurde die Temperatur beobachtet, bei welcher eben die letzten Schwefelkristalle verschwunden waren. Die Schmelzpunkte wurden wiederholt durch aufeinander folgendes Abkühlen und wieder Erhitzen bestimmt.

Weil es möglich scheint, dass bei schnellem Abkühlen aus der Lösung auch unterhalb 96° sich monokliner Schwefel abscheidet, könnte

man daran zweifeln, ob durch diese Arbeitsmethode nicht der Schmelzpunkt für monoklinen, statt rhombischen Schwefel gefunden worden ist. Dass dies aber nicht der Fall ist, geht daraus hervor, dass die Mischungen nach schnellem Abkühlen denselben Schmelzpunkt zeigten wie nach siebentägigem Verweilen bei Zimmertemperatur, in welcher Zeit der Schwefel sicher in rhombischen verwandelt worden war. Nur die Zusammensetzung 95 Atom-% S machte eine Ausnahme; für diese Mischung war der Schmelzpunkt nach schneller Abkühlung 76·0°, nachdem sie eine Woche gestanden hatte 95·6°, der zweite Schmelzpunkt wird also demjenigen der rhombischen Form entsprechen, der erste demjenigen der monoklinen. Bei niedriger Temperatur, 0 und — 16° wurde die Flüssigkeit analysiert, welche mit festem Schwefel im Gleichgewicht ist. Folgende Tabelle gibt die beobachteten Schmelzpunkte für verschiedene Mischungen, die Zusammensetzung ist ausgedrückt in Molekülprozenten, in der Annahme, dass Schwefel S_8 und Chlorschwefel S_2Cl_2 ist, also:

$$100 \times \frac{\text{Mol. } S_8}{\text{Mol. } S_8 + \text{Mol. } S_2Cl_2}.$$

Zusammensetzung	Schmelzpunkt	
4·3 Mol-% S_8	— 16 °	rhombisch
6·0	0	„
9·9	17·9	„
17·1	36·8	„
28·5	55·2	„
40·3	65·6	„
55·4	77·7	„
67·0	83·5	„
81·8	95·6	„
81·8	86·0	monoklin
88·4	103·2	„
95·0	110·4	„
100·0	118·8	„

In Fig. 20 ist diese Schmelzkurve gezeichnet worden. Die Kurve für monoklinen Schwefel fängt bei dessen Schmelzpunkt, 119°, an, die für rhombischen Schwefel bei 114°, dem Schmelzpunkte der rhombischen Form. Beide Kurven schneiden sich bei 97°, dem Übergangspunkte der beiden Formen. Wenn man aus der Schmelzwärme des Schwefels die molekulare Gefrierpunktserniedrigung durch S_2Cl_2 berechnet, so findet man für die monokline Form, aus der Formel $\frac{0{\cdot}02\,T^2}{Q}$, 1·3, während die Beobachtungen 1·3—1·4° liefern; für die rhombische Form findet man durch Berechnung und Beobachtung beidesmal 1°.

Der Anfang dieser Kurven stimmt also mit dem aus der Schmelzwärme berechneten überein.

van Laar[1]) hat eine Formel abgeleitet, welche für die ganze Schmelzkurve gültig ist, in dem besondern Falle, dass die Komponenten eine unveränderliche Molekulargrösse behalten, und ihre Mischungswärme in flüssigem Zustande $= 0$ ist.

Diese Formel lautet:

$$T = \frac{T_0}{1 - \frac{2\,T_0\,l(x)}{Q}},$$

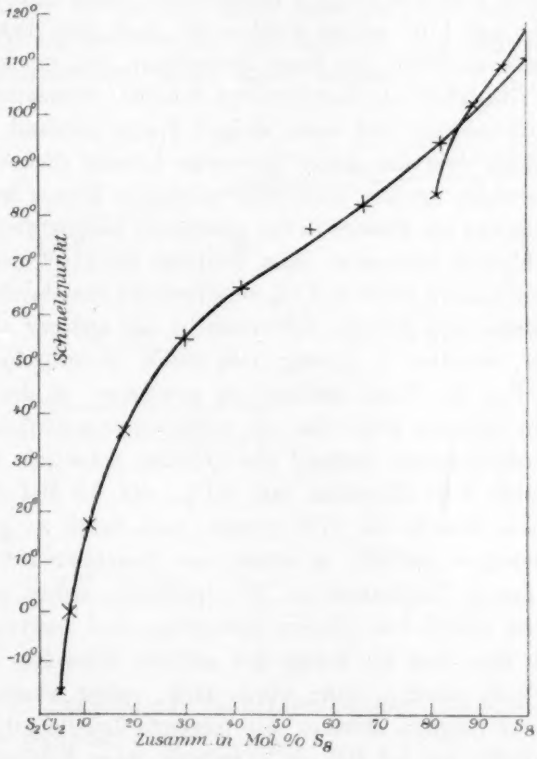


Fig. 20.

wo T die absolute Schmelztemperatur einer Mischung der Zusammensetzung x ist (x Mol. S_8 . $1-x$ Mol. S_2Cl_2), T_0 die absolute Schmelztemperatur der festen Phase und Q deren molekulare Schmelzwärme. Die Schmelzkurve wird einen Inflexionspunkt zeigen, wenn $Q < 4\,T_0$; hier ist $4\,T_0 = 4 \times 388$, Q (für S_8) $= 3000$, also $Q > 4\,T_0$: es müsste

[1]) Versl. Kon. Akad. Amsterdam 1903, Seite 424. Siehe auch Bakhuis Roozeboom, Heterogene Gleichgewichte. (1) 2, 274 ff.

somit kein Inflexionspunkt vorhanden sein. Aus der gefundenen Kurve ergibt sich aber sehr deutlich zu erkennen, dass ein Inflexionspunkt auftritt, was dadurch verursacht werden kann, dass die angenommenen Molekulargrössen nicht richtig sind, oder auch dass die Mischungswärme nicht $= 0$ ist.

Ein eigentümliches Verhalten der Lösungen von Schwefel in S_2Cl_2 sei hier noch erwähnt.

Aronstein und Meihuizen beobachteten, dass eine Lösung von S in S_2Cl_2 die auf 170° erhitzt worden ist, nach dem Erkalten keine Schwefelkristalle abschied, bei einer Temperatur, bei welcher vor dem Erhitzen die Flüssigkeit an rhombischem Schwefel übersättigt war, und dass diese Abscheidung erst nach einigen Tagen stattfand. Es stellte sich nun heraus, dass die erhitzt gewesene Lösung nicht nur keinen Schwefel abscheidet, sondern noch eine reichliche Menge Schwefel löst. ungefähr ebensoviel als anfangs in der gesättigten Lösung vorhanden war, Wir können hieraus schliessen: beim Erhitzen bis 170° und schnellem Abkühlen einer Lösung von S in S_2Cl_2 verschwindet rhombischer Schwefel (d. h. der Zustand des gelösten Schwefels ist ein anderer als derjenige des Schwefels, welcher in Lösung mit festem rhombischen Schwefel koexistiert). Um ein Urteil darüber zu gewinnen, ob der anwesende Schwefel beim Erhitzen ganz oder nur teilweise verschwindet, und wie schnell der ursprüngliche Zustand des gelösten Schwefels sich wieder herstellt, wurden zwei Röhrchen mit S_2Cl_2, das 6·3 Mol.-% S_8 gelöst hatte, eine halbe Stunde auf 170° erhitzt, dann beide zu gleicher Zeit schnell in Eiswasser gekühlt; es wurde nun rhombischer Schwefel zugesetzt und dessen Löslichkeit bei 20° bestimmt, indem von Zeit zu Zeit aus jedem Rohre drei Proben genommen und analysiert wurden. Es ergab sich nun, dass die Menge des gelösten Schwefels anfangs um etwa 6 Mol.-% S_8 zunahm, dann etwas sank, später wieder stieg und schliesslich sehr langsam abnahm, wie folgende Tabelle erläutert.

Chlorschwefel, der 6·3 Mol.-% S_8 enthielt, nach Erhitzen auf 170° bei 20° mit Schwefel geschüttelt.

Zeit	Schwefelgehalt	
	I	II.
½ Stunde	17·0 Mol-% S_8	16·0 Mol-% S_8
1½ „	15·2	14·5
3½ „	16·0	16·1
8½ „	16·6	17·1
6 Tage 7 Stunden	16·7	16·0
19 „ 4 „	15·5	—

In Fig. 21 geben die Kurven I und II die Zusammensetzung dieser Lösungen als Funktion der Zeit. Die Punkte für 7 Tage 6 Stunden und 19 Tage 14 Stunden sind nicht gezeichnet worden.

Weil die zwei Kurven, welche erhalten wurden, wenn zwei ganz gleiche Flüssigkeiten in ganz derselben Weise behandelt wurden, schon deutlich verschieden sind, habe ich auf eine weitere Durchführung dieser Versuche (welche angestellt waren, um zu entscheiden, welche Änderung der Schwefel erleidet) verzichtet.

Merkwürdig ist es, dass auch beim Schütteln von reinem S_2Cl_2, das nicht erhitzt gewesen ist, mit Schwefel, der Schwefelgehalt erst zu-, dann abnimmt und später wieder wächst.

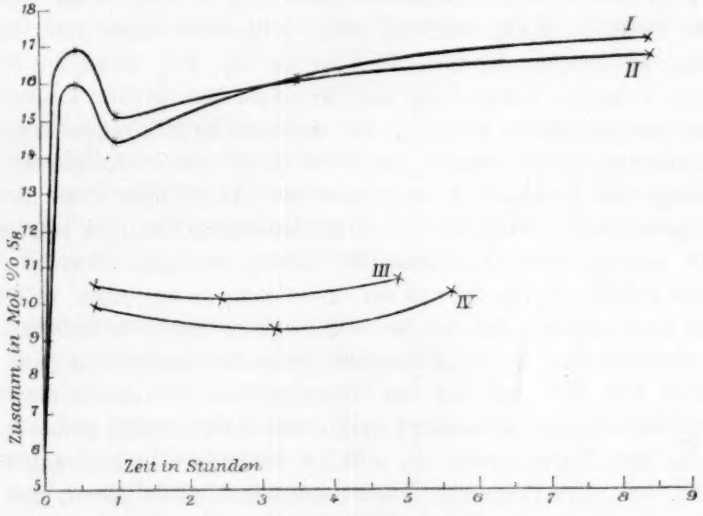


Fig. 21.

Bei zwei verschiedenen Löslichkeitsbestimmungen von Schwefel in S_2Cl_2 wurde gefunden.

Temperatur = 20·0°.

I		II	
Zeit	Schwefelgehalt	Zeit	Schwefelgehalt
40 Min.	10·3 Mol-% S_8	40 Min.	10·5 Mol-% S_8
3 Stdn. 10 „	9·4	2 Stdn. 25 „	10·1
5 „ 40 „	10·3	4 „ 55 „	10·6

Die Kurven III und IV in Fig. 21 zeigen diesen Verlauf der Löslichkeit mit der Zeit.

Bemerkt sei noch, dass rhombischer Schwefel in andern Lösungsmitteln dieses eigentümliche Verhalten nicht zeigt. Als z. B. eine Lösung von Schwefel in Metaxylol auf 170° erhitzt wurde, kristallisierte nach dem Erkalten sofort wieder rhombischer Schwefel aus.

Es konnte daher sein, dass die Umwandlung des Schwefels in S_2Cl_2-Lösung nicht eine Transformation in eine andere Modifikation ist, sondern vielmehr die Bildung einer Verbindung von Lösungsmittel mit Gelöstem.

b. Schmelzerscheinungen bei Flüssigkeiten von S_2Cl_2 bis Cl_2.

Aus dem Ergebnisse der dilatometrischen Versuche, dass die Verbindung von S_2Cl_2 mit Cl_2 bei $-10°$ sehr langsam stattfindet, lässt sich schliessen, dass die Schmelzerscheinungen bei SCl_2-haltigen Flüssigkeiten zwischen S_2Cl_2 und Cl_2 nicht denjenigen eines rein binären Systems entsprechen können. Dies ist nur der Fall, wenn das Gleichgewicht zwischen Verbindung und Komponenten in der Lösung sich ebenso schnell wieder herstellt, als es durch Kristallisation einer der Molekelsorten gestört wurde (man vergleiche die vorhergehende Abhandlung von Bakhuis Roozeboom und Aten über diese Art von Gleichgewichten). Weil, wie die dilatometrischen Versuche zeigten, bei $-10°$ mehrere Stunden erforderlich waren, um einen Gleichgewichtszustand zwischen S_2Cl_2, Cl_2 und der Verbindung zu erreichen, ist die Annahme gerechtfertigt, dass bei den Schmelztemperaturen (unterhalb $-30°$) die Transformation in der Flüssigkeit praktisch gleich Null sein wird. Es stellt sich hier also bei den Temperaturen, bei denen die Chlor-Schwefelmischungen aufbewahrt waren, ein Gleichgewicht zwischen Verbindung und Komponenten ein, welches Gleichgewicht bei rascher Abkühlung und darauffolgender Kristallisation sich nicht ändert, bzw. sich nicht wieder herstellt. Dieser Fall stimmt also mit demjenigen in der vorigen Abhandlung unter A II. behandelten überein. Was die zu erwartenden Schmelzerscheinungen anbetrifft, so sei auf diese Abhandlung verwiesen. Nur sei bemerkt, dass die Projektion der Schmelzfigur, welche mit Fig. 7 der vorigen Abhandlung übereinstimmt, eine etwas andere Form bekommt. Die Verbindung, welche sich als feste Phase abscheidet, hat Ruff (nach einer brieflichen Mitteilung) analysiert und für deren Zusammensetzung SCl_4 gefunden[1]). Wir müssen also, in

[1]) Die Frage, wie dies in Übereinstimmung zu bringen ist mit dem Ergebnisse der Dampfdruckkurven, Siedepunktskurven usw., wobei sich hauptsächlich die Anwesenheit von SCl_2 gezeigt hat, werden wir sofort betrachten. Weil als feste Phase nur SCl_4, kein SCl_2, auftritt, werden wir vorläufig annehmen, dass nur die drei Molekelsorten: S_2Cl_2, SCl_4 und Cl_2 in der Flüssigkeit vorhanden sind.

Übereinstimmung mit der früher benutzten Vorstellungsweise, als Einheiten der Komponenten wählen:

$$S_2Cl_2,\ 3\,Cl_2 \text{ und } SCl_4, \text{ weil } S_2Cl_2 + 3\,Cl_2 \rightarrow 2\,SCl_4 \text{ ergibt.}$$

Setzen wir daher in Fig. 6 (vorige Abhandlung) für b_2 $3\,Cl_2$, für ab SCl_4, für a_2 S_2Cl_2. Die Kurven CF und CE, welche im vorigen Falle bei C die gleiche Neigung gegen die T-Achse besassen, haben hier eine verschiedene Neigung, da ein gewisser Abstand auf RQ drei Molekeln Cl_2, gegen eine Molekel S_2Cl_2 auf RP angibt. Im ersten Falle sinkt also der Schmelzpunkt dreimal so stark als im zweiten, die Kurve CE ist also bei C dreimal so stark geneigt als die Kurve CF.

Aus derselben Ursache hat die Kurve AD bei A eine dreimal grössere Neigung als AF. Durch die Projektion auf die Seitenebene PQ wird die Neigung von AF und BE auf die Hälfte verkleinert, AF' bleibt aber oberhalb AD, BE' dagegen niedriger als BD, so dass die Schmelzfigur in der Projektion (übereinstimmend mit Fig. 7 der vorigen Abhandlung), die in Fig. 22 gezeichnete Form bekommt.

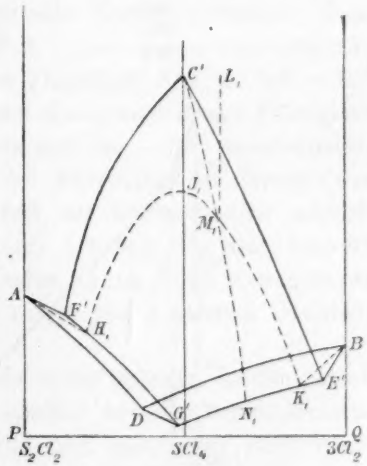


Fig. 22.

Auch die Dissociationsfläche wird eine andere Gestalt haben als für das Gleichgewicht $a_2 + b_2 \rightleftarrows 2ab$, was aber auf den allgemeinen Verlauf der Erstarrung keinen Einfluss haben wird. Wir werden nun folgendes beobachten.

Wenn wir Chlorschwefelmischungen einige Zeit bei Zimmertemperatur (z. B. 15°) aufbewahren, bildet sich eine gewisse Menge SCl_4, bis der Gleichgewichtszustand bei 25° erreicht worden ist. Kühlen wir diese Mischungen ab, so beginnt sich bei einer gewissen Temperatur eine feste Phase auszuscheiden; der geometrische Ort dieser Anfangserstarrungspunkte ist die Kurve $AH_1J_1K_1B$ (vorausgesetzt, dass keine Unterkühlung stattfindet). Diese Kurve, welche in allgemeiner Gestalt mit derjenigen eines binären Systems übereinstimmt, ist von Ruff und Fischer, teilweise auch von mir bestimmt worden. Diese Kurve ist III in Fig. 23 (die Zusammensetzung ist hier in Atomprozenten gegeben). Die gefundenen Werte sind folgende.

Zusammensetzung in Atom-% *S*	Schmelzpunkt	
	Ruff und *Fischer*	*Aten*
7·7	— 38 °	—
9·1	— 39	—
12·7	— 34	—
16·7	— 31·5	—
20·0	—	— 30°
21·6	— 30·5	—
22·9	— 35	—
31·6	— 56	—
33·7	—	— 65
34·0	— 64	—
35·7	— 69	—
42·6	— 113	—
45·3	—	— 90
47·4	—	— 85
48·6	—	— 82
48·8	— 83	—
50·0	— 80	—
51·1	— 81·5	—

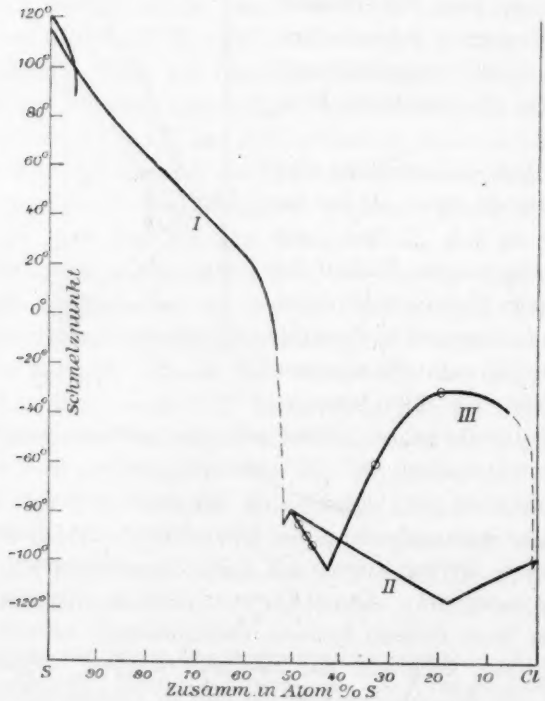


Fig. 23.

Diese Schmelzkurve stimmt, wie schon gesagt, nur in der Form mit derjenigen eines binären Systems überein, die übrigen Schmelzerscheinungen sind hiervon verschieden.

Wäre die Kurve $AH_1I_1K_1B$ eine rein binäre Schmelzkurve, so würde eine Mischung der Zusammensetzung J_1 bei konstanter Temperatur erstarren (bei dem Gefrierpunkte der Verbindung). H_1 wäre der Enderstarrungspunkt aller Mischungen zwischen A und J_1, K_1 derjenige von Mischungen zwischen J_1 und B. Ausserdem wäre jede Schmelzkurve zu gleicher Zeit Kristallisationsbahn.

In unserm Falle aber ist der Enderstarrungspunkt aller möglichen Flüssigkeiten G', welcher den ternären eutektischen Punkt von S_2Cl_2, SCl_4 und Cl_2 darstellt. Die scheinbar eutektischen Mischungen H_1 und K_1 erstarren nicht bei konstanter Temperatur, ebensowenig die Verbindung; diese hat im Gegenteil den grössten Erstarrungstrajekt. Dass eine Mischung der Zusammensetzung SCl_4 keinen reinen Schmelzpunkt aufweist, war leicht festzustellen. Eine Flüssigkeit SCl_4 ist bei -70^0 scheinbar ganz fest, bei -35^0 ist schon eine grosse Menge Flüssigkeit vorhanden, während die letzten Kristalle erst bei -30^0 verschwinden. Wäre es gelungen, das feste SCl_4 von der Mutterlauge zu trennen (was wegen der äusserst feinen Beschaffenheit der Kristalle nicht möglich war), so hätte man vielleicht bei raschem Arbeiten den Schmelzpunkt C' der undissociierten Verbindung gefunden. Auch durch Extrapolieren einer Kristallisationsbahn gelang dies wegen des genannten Übelstandes nicht.

Dass die reine Verbindung höher als -30^0 schmilzt, konnte jedoch leicht bewiesen werden; wenn man nämlich bei der Schmelzpunktsbestimmung nicht zu langsam erwärmt und nicht sehr stark rührt, kann man bei -30^0 noch festes SCl_4 in der Flüssigkeit haben. Aus der Erwärmungskurve beim Schmelzen, d. h. der Temperaturzunahme pro Zeiteinheit bei konstanter Wärmezufuhr, zeigt sich auch die ternäre Natur dieser Mischungen. Wir wählen dazu ein Gemisch der Bruttozusammensetzung L_1. Der Gang der Temperatur wird bei diesem ternären Gemische folgender sein. Bei einer Temperatur unterhalb G', Fig. 22, ist alles fest; erwärmen wir die feste Substanz, so steigt die Temperatur bis G', bleibt hier einige Zeit konstant, bis das ganze ternäre eutektische Gemisch geschmolzen ist; dann wächst, während die Kurve $G'K_1$ Schmelzbahn für $Cl_2 + SCl_4$ ist, die Temperatur langsam. Bei N_1, wo Cl_2 verschwindet, ändert sich die Richtung der Erwärmungskurve, weil jetzt N_1M_1 für SCl_4 Schmelzbahn wird; schliesslich, wenn alles bei M_1 geschmolzen ist, steigt die Temperatur wieder ebenso

schnell wie unterhalb G'. Eine solche Erwärmungskurve ist in Fig. 24 gezeichnet worden. Hierbei stimmt G überein mit G' in Fig. 22, L mit N_1, K mit M_1.

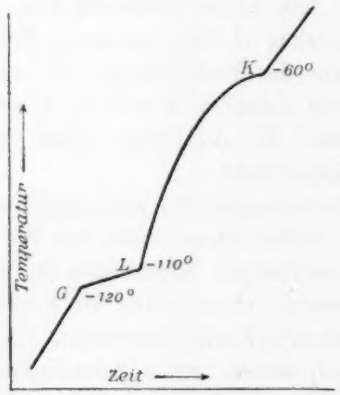


Fig. 24.

Die Kurve hat den erwarteten Verlauf, nur ist bei G die Temperatur nicht konstant, was darauf hindeutet, dass die Menge des ternären eutektischen Gemisches in der gebrauchten Mischung (ungefähr $6\,Cl_2$, $2\,S_2Cl_2$, $1\,SCl_4$) sehr klein war.

Ausser der Schmelzkurve der SCl_2-haltigen Flüssigkeiten habe ich diejenige der frisch bereiteten Mischungen von S_2Cl_2 und Cl_2 bestimmt; diese ist die Kurve II in Fig. 23; die beobachteten Schmelzpunkte sind folgende.

Schmelzkurve der unverbundenen Flüssigkeiten.

Zusammensetzung in Atom-% S	Endschmelzpunkt	Anfangs-schmelzpunkt
4·6	— 103°	—
9·7	— 108	—
16·0	— 114	—
19·7	— 114	— 119°
24·4	— 109	— 120
40·1	— 93	— 120
44·8	— 82	— 120

Betrachten wir die Anfangsrichtung der Kurven II und III beim Schmelzpunkte von S_2Cl_2, so fällt es ins Auge, dass die Kurve der verbundenen Flüssigkeiten steiler läuft als diejenige der unverbundenen Mischungen. Weil nun aber 3 Molekeln Cl_2, wenn sie sich mit S_2Cl_2 verbinden, 2 Molekeln SCl_4 liefern, so sollte der Schmelzpunkt bei gleicher Bruttozusammensetzung für die unverbundenen Flüssigkeiten niedriger sein, als für die verbundenen. Das Umgekehrte ist hier aber der Fall, also wird die Anzahl fremder Molekeln in den verbundenen Flüssigkeiten grösser sein, und zwar etwa zweimal so gross als in den unverbundenen Mischungen, weil die Kurve für die erstern etwa zweimal steiler läuft. Dies stimmt nun ganz gut mit der Annahme, dass SCl_2 vorhanden ist, weil alsdann mit Cl_2 $2\,SCl_2$ entsteht. Die andere Möglichkeit, dass das gelöste Chlor Cl_6 wäre, wodurch dann 1 Molekel Cl_6 2 Molekeln SCl_4 liefern würde, scheint mir unwahrscheinlich. Es bleibt nur noch

die Frage: wie ist es zu erklären, dass sich nur SCl_4 als feste Phase abscheidet, während aus den Siedepunkts- und Dampfdruckskurven, aus den dilatometrischen Versuchen und aus der Schmelzkurve für S_2Cl_2 hauptsächlich das Vorhandensein von SCl_2 hervorgegangen ist?

Wenn SCl_4 als feste Phase auftritt, und hieran ist nicht zu zweifeln, weil nach der Analyse von Ruff die Zusammensetzung des festen Stoffes, welcher sich aus einer Flüssigkeit SCl_2 abscheidet, SCl_4 ist, so muss man auch annehmen, dass in der Flüssigkeit Molekeln SCl_4 vorhanden sind. In der Dampfdruckkurve für 0° zeigt sich die Anwesenheit von SCl_4 nicht, in der Siedepunktskurve ist aber eine Andeutung von SCl_4 bei —20°. Wenn sich das Gleichgewicht bei Abkühlung nicht ändert, so hat man auch bei den Schmelzpunktsbestimmungen S_2Cl_2, SCl_2, Cl_2 und eine geringe Menge SCl_4. Es hätte dann bei genügender Abkühlung auch SCl_2 auskristallisieren müssen, was sich aber in keinerlei Weise gezeigt hat. Es wäre aber auch möglich, dass SCl_2 sogar bei den niedrigsten Temperaturen nicht fest wird, sondern eine zähe Flüssigkeit bildet, welche zwischen den feinen Kristallen von SCl_4 verteilt der Beobachtung entgeht. Dies würde erklären, dass die thermischen Effekte so gering sind. Eine andere Möglichkeit ist aber, dass das Gleichgewicht zwischen S_2Cl_2, SCl_2, SCl_4 und Cl_2 sich bei niedriger Temperatur nach der Seite von SCl_4 verschiebt, so dass bei 0° fast alles SCl_2, unterhalb —30° fast alles SCl_4 ist.

In Flüssigkeiten, welche sehr nahe bei der Zusammensetzung S_2Cl_2 liegen, würde dann bei allen Temperaturen vorwiegend SCl_2 anwesend sein, was mit dem Richtungsunterschied der Schmelzkurven für SCl_2-haltige und SCl_2-freie Flüssigkeit im Einklang ist. Diese Annahme ist nicht im Widerspruch mit den Ergebnissen der dilatometrischen Versuche. Diese haben zwar bewiesen, dass die Vereinigung von S_2Cl_2 mit Cl_2 langsam vor sich geht, was aber nicht in sich schliesst, dass auch die gegenseitige Umwandlung von SCl_2 in SCl_4 langsam verläuft. Wenn diese letzte Annahme richtig ist, so würde eine vollständige Behandlung dieses Gegenstandes im Sinne der vorigen Publikation sehr verwickelt werden, weil wir alsdann, vom quaternären System S_2Cl_2, SCl_2, SCl_4, Cl_2 ausgehend, die Bedingung einführen müssten, dass sich aus S_2Cl_2 und Cl_2 kein SCl_2 oder SCl_4 bildet, dass diese beiden letztern Molekeln sich aber ineinander umwandeln.

Über die Ausführung der Versuche sei noch folgendes bemerkt.

Die Bestimmung der Schmelzkurve von frisch hergestellten Mischungen von S_2Cl_2 in Cl_2 bot keine Schwierigkeiten. Abgewogene

Mengen S_2Cl_2 und Cl_2 wurden bei -80^0 zusammengebracht, so dass die Zusammensetzung ungefähr bekannt war. Dann wurden die Mischungen in einem Luftmantel durch flüssige Luft gekühlt. Wenn alles fest war, wurde das Rohr aus dem Gefäss mit flüssiger Luft fortgenommen und erwärmt.

Die Temperaturzunahme pro $^1/_2$ Minute wurde notiert, und aus dem Verlaufe der Erwärmungskurve wurde gewöhnlich sehr deutlich der Anfangs- und Endschmelzpunkt gefunden. Um die Zusammensetzung genau zu kennen, wurden die Flüssigkeiten später analysiert.

Die Temperatur wurde mit einem im Rohre eingeschlossenen Pentanthermometer bis -200^0 gemessen, welches mit einem Toluolthermometer bis -100^0 verglichen war. Die Temperaturen sind auf dies letztere bezogen, die Korrektionen für Temperaturen unterhalb -70^0 sind durch Extrapolation gefunden worden.

Die Schmelzlinie der verbundenen Flüssigkeiten zwischen 0 und 20 Atom-% S konnte unglücklicherweise nicht bestimmt werden. Bei Flüssigkeiten von 2·3, 4·3, 6·3, 11·3 Atom-% S gelang es nicht, thermisch den Endschmelzpunkt zu bestimmen, auch der eutektische Punkt, der bei den Mischungen von S_2Cl_2 mit Cl_2 sehr deutlich zutage trat, war hier nicht scharf beobachtbar, bei den drei erstern wurde gefunden: -105 bis -100^0, -107 bis -101^0, -110 bis -99^0. Jedenfalls liegt der Punkt in der Nähe des Schmelzpunktes des Chlors, und ich habe darum auch den gestrichelten Teil der Kurve III bis dort verlängert.

Auch konnte der Endschmelzpunkt nicht gefunden werden durch Beobachtung der Temperatur, bei der die letzten Kristalle eben verschwunden waren, denn dieselben verschwanden so langsam, es blieb so lange eine stets feiner werdende Trübung in der Flüssigkeit bestehen, dass man unmöglich angeben konnte, bei welcher Temperatur die Flüssigkeit klar wurde.

Zusammenfassung der Resultate.

1. Die Bestimmung der Dampfdruckkurven hat gezeigt, dass bei 0^0 die Verbindung SCl_2 anwesend ist, welche teilweise dissociiert ist.

2. Aus dem Verlaufe der Siedepunktskurven hat sich ergeben, dass S_2Cl_2 bei seinem Siedepunkte zu einem geringen Betrage dissociiert ist, die Anwesenheit von SCl_2 ist durch dieselbe bestätigt; es sind Andeutungen für die Existenz von SCl_4 vorhanden. Es ist auch gelungen, einen Teil der Siedepunktskurven von reinen Gemischen von S_2Cl_2 und Cl_2 zu bestimmen.

3. Die dilatometrischen Versuche haben wieder das Vorhandensein von SCl_2 bestätigt. Die Bildung von SCl_2 ist eine katalytisch beschleunigte Reaktion. Es scheint, dass SCl_4 diesen beschleunigenden Einfluss ausübt.

4. Die Schmelzerscheinungen bei Flüssigkeiten zwischen S_2Cl_2 und Cl_2 entsprechen hauptsächlich denjenigen des ternären Systems S_2Cl_2, SCl_4 und Cl_2. Die Schmelzkurve von Mischungen von S_2Cl_2 mit Cl_2 ist bestimmt worden, ebenso wie diejenige von Mischungen von S mit S_2Cl_2.

Es ist mir angenehm, an dieser Stelle Herrn Professor Bakhuis Roozeboom, der mich zu dieser Arbeit veranlasste und bei der Durchführung derselben mit grosser Bereitwilligkeit unterstützte, meinen aufrichtigen Dank aussprechen zu können.

Amsterdam, Chem. Laboratorium der Universität,
Juli 1905.

Über die Spaltung wasserhaltiger Mischkristalle. III.[1]).

Von

R. Hollmann.

(Mit 8 Figuren im Text.)

Beispiele.

1. Mangansulfat und Kupfersulfat.

Als allgemeines Klassifikationsmerkmal isomorpher Salzpaare wurden die Hydrate der Komponenten im reinen Zustande verwertet. Dementsprechend stellen wir zunächst die von den obengenannten Salzen bekannten Hydrate zusammen.

Nach Cottrell[2]) treten beim Mangansulfat folgende Hydrate auf: zwischen dem Kryopunkt $-10^1/_2{}^0$ und $+9^0$ ein monoklines Heptahydrat; zwischen 9 und 26° das dem gewöhnlichen Kupfervitriol isomorphe trikline Pentahydrat; darauf ein rhombisches Hydrat mit $4H_2O$, das aber nur in einem sehr kleinen Temperaturintervall (kleiner als ein Grad) stabil zu sein scheint, und schliesslich ein Monohydrat.

Beim Kupfersulfat ist zwischen dem Kryopunkt $-1{\cdot}6^0$ und ca. $+105^0$ das allgemein bekannte trikline Pentahydrat stabil, welches sich nach Étard bei der letztgenannten Temperatur unter Wasserabspaltung in ein Hydrat mit $3H_2O$ umwandelt[3]). Lecoq de Boisbaudran[4]) hat durch Impfen stark übersättigter Lösungen des Kupfervitriols mit dem monoklinen $CoSO_4.7aq$ oder $FeSO_4.7aq$ das diesen Salzen isomorphe Heptahydrat erhalten. Es liegt wohl nahe anzunehmen, dass dieses Hydrat, in Analogie mit den Verhältnissen beim Mangansulfat, bei genügend tiefen Temperaturen gegenüber dem Pentahydrat die stabilere Phase sein wird.

Beschränken wir uns auf Temperaturen unterhalb 25°, so haben

---

[1]) I. Abhandl.: Diese Zeitschr. **40**, 561 (1902); II. Abhandl. **50**, 567 (1905).

[2]) Journ. Phys. Chem. **4**, 651 (1900).

[3]) Landolt-Börnstein, Tabellen S. 535 (1905).

[4]) Ann. Chim. Phys. (4) **18**, 246 (1869).

wir es mit folgenden Hydraten zu tun:

$$MnSO_4: \quad M7 \rightarrow T5$$
$$CuSO_4: \quad M7 \rightarrow T5\,[1]).$$

Nach dieser Zusammenstellung gehört unsere Kombination zur I. Gruppe, die dadurch charakterisiert war, dass beide Komponenten identische Hydrate besitzen.

Nach den Daten von Retgers[2]) und Stortenbeker[3]), sowie frühern Versuchen des Verfassers[4]) wurde die in Rede stehende Kombination dem 2. Typus (Maximum der kontinuierlichen Spaltungskurve) zugezählt. Die Lage der Kurven bei 18°, wie sie sich aus den Daten von Stortenbeker ergab, widersprach den theoretischen Folgerungen über die Konzentration der koexistierenden Phasen in der Nähe des Maximums. Um die entstandenen Zweifel zu beseitigen, hat Herr W. Marciszewski auf Veranlassung des Verfassers im Einverständnis mit Herrn Stortenbeker die Versuche desselben bei einer sehr nahe gelegenen Temperatur (17°) im Dorpater Laboratorium wiederholt und etwas abweichende Zahlen erhalten, die mit den Forderungen der Theorie übereinstimmen. Die Wahrscheinlichkeit, dass sie der Wahrheit näher kommen, wird durch die Lage der Kurven bei 0° zur Gewissheit.

Versuchsanordnung. Als Versuchsmaterial wurden die von Kahlbaum bezogenen „reinen" Präparate benutzt. Zur Ausführung der Löslichkeitsversuche bei 0° wurden die in $^1/_2$-Literkolben befindlichen gemischten Lösungen in Eiswasser auf 0° abgekühlt. Die Konzentration wurde so bemessen, dass nach Aufhebung der Übersättigung durch Impfen mit entsprechenden Kristallkeimen ($CuSO_4.5aq$, resp. $CoSO_4.7aq$) sich nur ein paar g Mischkristalle ausschieden. Nach 3—5 Stunden, in welcher Zeit die Lösungen häufig umgeschüttelt wurden, wurden denselben die zur Analyse notwendigen Proben entnommen und hierauf die Kristalle von den Lösungen getrennt.

Bei 17° kam ein Wasserthermostat zur Verwendung, der in eine Holzkiste mit Isoliermaterial eingebaut war. Im verschliessbaren Luftraum desselben befanden sich die Lösungen in offenen Kristallisationsschalen neben kleinern Schalen, die konzentrierte Schwefelsäure enthielten. Durch rechtzeitiges Einsäen der oben genannten Keime wurde einer Übersättigung der Lösungen vorgebeugt.

Der Wassergehalt der Lösungen wurde durch Eindampfen gewogener Mengen derselben in tarierten Platintiegeln und vorsichtiges Erhitzen der

[1]) Siehe Fussnote 2 auf Seite 105.
[2]) Diese Zeitschr. **16,** 581 (1895).
[3]) Diese Zeitschr. **34,** 111 (1900).
[4]) Diese Zeitschr. **37,** 204 (1901).

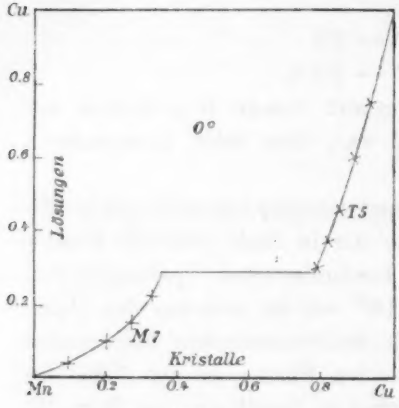


Fig. 1.

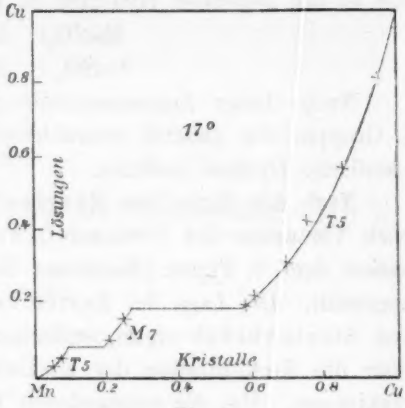


Fig. 2.

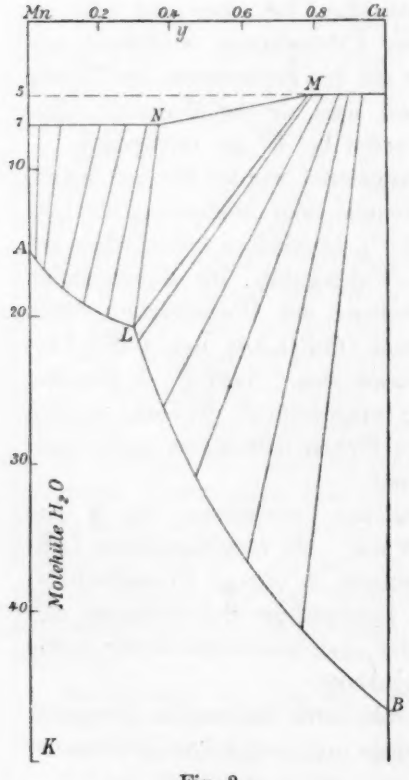


Fig. 3.

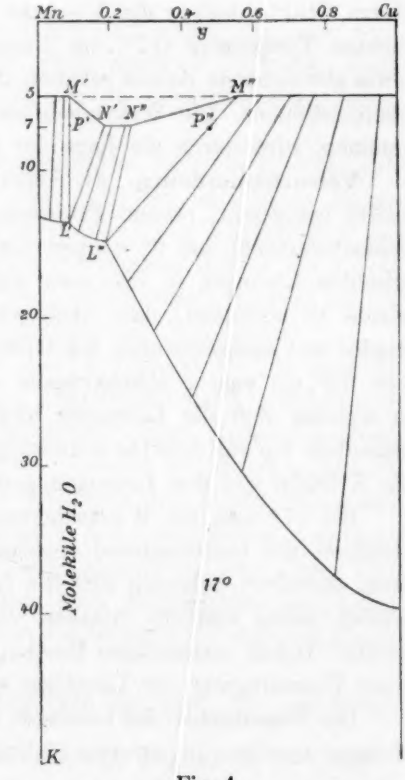


Fig. 4.

auf Asbestpappe gestellten Tiegel bis zur Entfärbung der Salzmasse be-
bestimmt. Ein Schwefelsäureverlust fand dabei nicht statt, da sich der

Rückstand in destilliertem Wasser vollständig auflöste. Was die Analyse der entwässerten Salze anbetrifft, so wurde das Kupfer unter den früher genannten Bedingungen elektrolytisch bestimmt[1]).

Die Ergebnisse der Versuche sind in Tabelle 1 zusammengestellt.

Tabelle 1.

Nr.	Temperatur	Lösungen		Kristalle	
		y Mol $CuSO_4$ in 1 Mol $(Mn, Cu)SO_4$	K Mol H_2O auf 1 Mol $(Cu, Mn)SO_4$	y Mol $CuSO_4$ in 1 Mol $(Mn, Cu)SO_4$	K Mol. H_2O auf 1 Mol $(Mn,Cu)SO_4$
1.	0°	0·000	15·12	0·000	M 7
2.	„	0·022	16·05	0·029	„
3.	„	0·045	16·74	0·095	„
4.	„	0·101	18·08	0·202	„
5.	„	0·152	19·02	0·273	„
6.	„	0·221	19·95	0·329	„
7[2]).	0°	0·290	20·4	0·360 0·780	M 7 T 5
8.	0°	0·301	21·61	0·787	T 5
9.	„	0·376	26·17	0·823	„
10.	„	0·466	30·59	0·866	„
11.	„	0·603	36·40	0·893	„
12.	„	0·756	41·16	0·936	„
13.	„	1·000	46·47	1·000	„
14.	17°	0·000	13·08	0·000	T 5
15.	„	0·031	13·37	0·048	„
16.	„	0·064	13·46	0·071	„
17[2]).	17°	0·080	13·5	0·090 0·185	T 5 M 7
18.	17°	0·085	13·61	0·191	M 7
19.	„	0·112	14·31	0·205	„
20.	„	0·162	14·72	0·245	„
21[2]).	17°	0·190	14·8	0·270 0·560	M 7 T 5
22.	17°	0·191	15·05	0·567	T 7
23.	„	0·237	17·88	0·621	„
24.	„	0·318	21·18	0·700	„
25.	„	0·425	25·19	0·756	„
26.	„	0·573	30·22	0·848	„
27.	„	0·821	37·35	0·946	„
28.	„	1·000	39·48	1·000	„

Die Verhältnisisothermen für 0 und 17° sind in Figg. 1 und 2 wiedergegeben. Den Wassergehalt der Lösungen und Kristalle kann

[1]) Diese Zeitschr. **37**, 206 (1901).

[2]) Graphisch bestimmt.

man aus diesen Diagrammen natürlich nicht ersehen, wohl aber aus den folgenden beiden Figg. 3 und 4, wo auf der Abszissenachse die Anzahl g-Moleküle $CuSO_4$ aufgetragen ist, die in 1 g-Mol. $(Mn, Cu)SO_4$ enthalten ist, und auf der Ordinatenachse die Anzahl g-Moleküle H_2O, welche mit 1 g-Molekül $(Mn, Cu)SO_4$ verbunden ist.

Das Dreieck LMN, Fig. 3, verschiebt sich im Einklang mit der frühern Regel[1]) bei steigender Temperatur in der Richtung der Ecke N und nimmt bei 17° die Lage $L''M''N''$, Fig. 4, an.

Die Eckpunkte der Dreiecke, welche die koexistierenden Phasen in den univarianten Systemen vorstellen, sind durch folgendes Verfahren graphisch ermittelt worden. Der Punkt L in Fig. 3 z. B. ergibt sich als Schnittpunkt der Kurven AL und BL. Hat man auf diese Weise das Verhältnis der Salze in der Lösung bestimmt, so sucht man in Fig. 1 die Schnittpunkte der Verhältnisisothermen mit der Geraden auf, welche dem Verhältnis der Salze in der Lösung L entspricht, und findet so die Abszissen der Punkte N und M (Fig. 3).

Wenn die direkte Bestimmung der Konzentration koexistierender Mischkristalle, wie im vorliegenden Fall, sich als undurchführbar erweist, ist der eben beschriebene Weg der zuverlässigste, allerdings auch der zeitraubendste, um die fraglichen Konzentrationen dennoch zu erfahren. Die Genauigkeit dieser Methode ist nicht geringer, als bei direkter Analyse, wenn eine solche möglich ist (siehe Fussnote 6 auf Seite 105).

Man kann sich nun von beiden Seiten der Grenzlösung beliebig nähern; bisweilen gelingt es sogar, das Entstehen der andern Phase zu verhindern und in das labile Gebiet hinüberzugelangen, so dass der fragliche Schnittpunkt sich sehr genau bestimmen lässt[2]).

Es wurde auch eine direkte Bestimmung der Konzentration der koexistierenden Mischkristalle versucht. Die Trennung der verschiedenen Hydrate mittels Methylenjodid-Benzolmischungen misslang jedoch vollständig, da die Kristalle der beiden Hydrate sich gegenseitig bei der Ausbildung gehindert hatten und dabei zu unentwirrbaren Konglomeraten zusammengeklebt waren. Auch der Versuch, die zu einem feinen Pulver zerriebenen Konglomerate mit Methylenjodid-Benzol zu behandeln, führte nicht zum Ziel, da das Kristallpulver sehr leicht verwitterte, so dass auch aus diesem Grunde eine Trennung der Hydrate nach ihrem spezifischen Gewicht illusorisch geworden war.

[1]) Siehe I. Abhandl. S. 566.

[2]) Vgl. die Versuche von Stortenbeker mit $(Zn, Cu)SO_4$-Mischungen: Diese Zeitschr. **22**, 60 (1897).

In der vorigen Abhandlung Seite 573—574 ist eine andere Methode im Prinzip angedeutet worden, welche die Konzentrationen koexistierender Mischkristalle angenähert zu bestimmen gestattet. Dieselbe beruht auf der vollständigen Analyse der erhaltenen Konglomerate. Herr R. Sahmen hatte die Freundlichkeit, auf meine Bitte hin eine Bestimmung der bezeichneten Art auszuführen.

Zu diesem Zweck wurde eine Lösung hergestellt, in welcher das Verhältnis $Cu : Mn$ = ca. 19 : 81 war. Die Lösung wurde gleichmässig in zwei Bechergläser verteilt und nach dem Einsäen von entsprechenden Kristallkeimen bei ca. 20° der Kristallisation überlassen. Von Zeit zu Zeit wurden die Lösungen umgerührt.

Die Analyse der I. Lösung ergab 61·12 % Wasser und im Glührückstande 17·69 % $CuSO_4$; die II. Lösung wurde analysiert, als sich in derselben eine beträchtlich grössere Kristallmenge gebildet hatte, als in der ersten. Sie enthielt 61·32 % Wasser und im Glührückstande 17·71 % $CuSO_4$. Die Lösung hatte somit in beiden Fällen sehr nahe dieselbe Zusammensetzung angenommen; die unbedeutenden Abweichungen können auf Rechnung der Analysenfehler gesetzt werden. Nehmen wir das Mittel aus beiden Bestimmungen und rechnen die Zahlen auf molekulare Mengen um, wobei die Löslichkeit auf 1 g-Mol $(Mn, Cu)SO_4$ bezogen wird, so erhalten wir für die Lösung folgende Zusammensetzung:

$$0{\cdot}169 \text{ Mol } CuSO_4 + 0{\cdot}831 \text{ Mol } MnSO_4 + 13{\cdot}36 \text{ Mol } H_2O. \quad (1)$$

Die ausgeschiedenen Konglomerate wurden von den Lösungen getrennt, zwischen Fliesspapier getrocknet und gewogen. Das I. Konglomerat (18·191 g) wurde in 100 ccm Wasser gelöst; 5 ccm dieser Lösung enthielten 0·5403 g $(Mn, Cu)SO_4$, woraus 0·0782 g Kupfer, entsprechend 36·33 % $CuSO_4$, elektrolytisch ausgefällt wurden. Das II. Konglomerat wog 26·124 g; 5 ccm einer Lösung desselben in 100 ccm Wasser enthielten 0·7482 g $(Mn, Cu)SO_4$. Die elektrolytische Kupferbestimmung ergab 0·0991 g Cu entsprechend 33·24 % $CuSO_4$. Auf molekulare Mengen umgerechnet hatten die Konglomerate folgende Zusammensetzung:

I. Konglomerat 0·350 Mol $CuSO_4$ + 0·650 Mol $MnSO_4$ + 5·84 Mol H_2O (2)
II. „ 0·321 „ „ + 0·679 „ „ + 6·36 „ „ (3)

Werden die mit (1), (2) und (3) bezeichneten Punkte in ein Y, K-Diagramm eingetragen, die Punkte (2) und (3) durch eine Gerade verbunden und diese bis zum Schnitt mit den Geraden $k = 5$ und $k = 7$ verlängert, so erhält man diejenigen Eckpunkte des Dreiecks, welche die koexistierenden Mischkristalle vorstellen.

Diese Methode ist, wie bereits früher betont wurde, bloss eine angenäherte, wenn sie zur Ermittlung des zahlenmässigen Salzverhältnisses

in den Mischkristallen in Anspruch genommen wird. Dagegen gibt sie eine absolut zuverlässige Antwort auf die Frage, ob die Ecke N des Dreiecks links oder rechts von der Geraden ML liegt. Dieses wird beim Diskutieren der Fig. 5 sofort einleuchten.

Hat das Dreieck die Lage, wie sie das linke der Fig. 5 zeigt, so entspricht dem wasserreichern System S_1 das wasserärmere Konglomerat C_1 und vice versa dem wasserärmern System S_2 das wasserreichere Konglomerat C_2. Gerade entgegengesetzt liegen die Verhältnisse bei einem Dreieck, wie dem rechten der Fig. 5. Hier entspricht dem wasserreichern System S_1' auch das wasserreichere Konglomerat C_1' und dem wasserärmern System S_2' das wasserärmere Konglomerat C_2'.

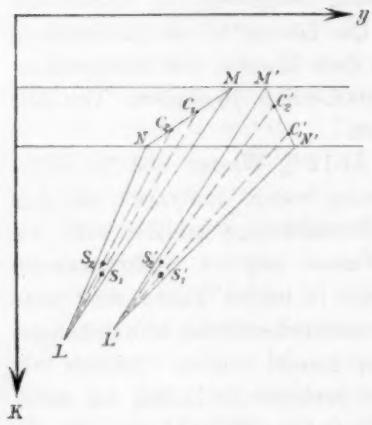


Fig. 5.

Die Frage nach der Lage der Dreiecke beim $(Mn, Cu)SO_4$ ist hier etwas ausführlicher erörtert worden, weil sie die unmittelbare Veranlassung zu den oben mitgeteilten Versuchen gewesen ist, da nach den Daten von Herrn Stortenbeker das rechte Dreieck in Fig. 4 die Lage des Dreiecks $L'M'N'$ in Fig. 5 haben sollte. Durch die Versuche der Herren Marciszewski und Sahmen ist das Gegenteil bewiesen worden.

Bezeichnen wir die Abszissen der Punkte P' und N, P'' und N'' in Fig. 4, bzw. mit p' und a', p'' und a'', so geht aus der Figur unmittelbar hervor, dass:

$$p' < a' < a'' < p''$$

ist. Wie früher gezeigt worden ist, ist diese Ungleichung die Bedingung eines Maximums der kontinuierlichen Spaltungskurve[1]), die wir beim $(Mn, Cu)SO_4$ erfüllt sehen.

Tragen wir nun die oben ermittelten Grenzwerte, die in der Tabelle durch Umrandung hervorgehoben sind, in ein Konzentration-Temperaturdiagramm ein und verbinden die zusammengehörigen Punkte durch Kurven, so finden wir in Fig. 6 die frühere Vermutung bestätigt, dass wir es mit einem Beispiel für den Typus 2 zu tun haben.

Es sei noch erwähnt, dass bei ca. 21° eine ununterbrochene Reihe

[1]) II. Abhandlung S. 572.

von Pentahydraten erhalten wurde[1]). Eine vollständige stabile Mischungsreihe des Heptahydrats ist unter gewöhnlichen Bedingungen wohl nicht realisierbar, da die Eisbildung störend dazwischentritt. Gelingt es aber, die Eisbildung zu verhindern, so wird sich wohl auch die Fortsetzung der Gleichgewichtskurven unterhalb 0° realisieren lassen. Diese Kurven treffen die Temperaturachse auf der Kupferseite bei ca. —20°, wo die Spaltungstemperatur des $CuSO_4.7aq$ liegen muss.

II. Zinksulfat und Kupfersulfat.

Die Zusammenstellung der Hydrate der genannten Salze ergibt folgendes Schema:

$$ZnSO_4: R7 \xrightarrow[38.75°]{} M6\,[\xrightarrow[65.1°]{} Q6]^2)$$
$$CuSO_4: (M7) \xrightarrow[-20°]{} T5\,[\xrightarrow[105°]{} 3\,].$$

Beschränken wir uns auf Temperaturen bis 45°, so fallen die eckig eingeklammerten Hydrate fort; nach den übrigbleibenden Hydraten gehört diese Kombination zur IV. Gruppe der Spaltungstypen.

Mit Mischkristallen von $(Zn, Cu)SO_4$ haben sich in neuerer Zeit Stortenbeker[3]), Foote[4]), sowie der Verfasser[5]) beschäftigt. In der untenstehenden Tabelle 2 sind die von den verschiedenen Beobachtern erhaltenen Zahlen in ähnlicher Weise zusammengestellt, wie in der vorigen Tabelle. Die Namen der betreffenden Autoren sind in der letzten Kolumne durch ihre Anfangsbuchstaben angedeutet[6]).

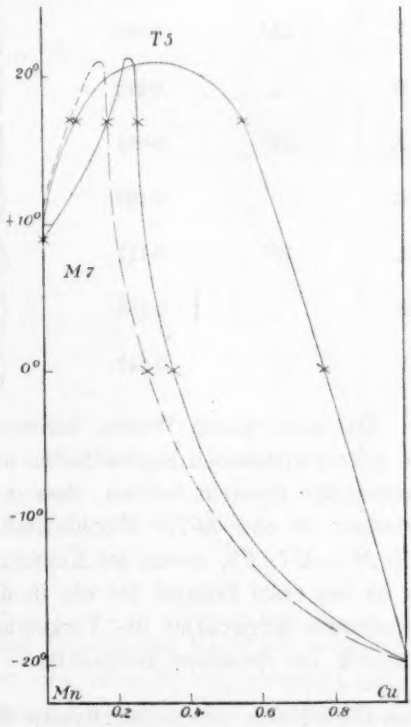


Fig. 6.

[1]) Diese Zeitschr. **37**, 205 (1901).

[2]) R 7 = rhombisches Heptahydrat, ebenso M = monoklin, Q = quadratisch, T = triklin.

[3]) Diese Zeitschr. **22**, 60 (1897).

[4]) Amer. Chem. Journ. **26**, 418 (1901).

[5]) Diese Zeitschr. **37**, 207 (1901).

[6]) Nach den Versuchen von Foote, der die aus gemeinsamer Lösung erhal-

Tabelle 2.

Nr.	Temperatur	Lösungen	Kristalle		Autoren
		y Mol $CuSO_4$ in 1 Mol $(Zn, Cu)SO_4$	y Mol $CuSO_4$ in 1 Mol $(Zn, Cu)SO_4$	K Mol H_2O auf 1 Mol $(Zn, Cu)SO_4$	
1.	12°	0·102	0·031	R 7	F
			0·174	M 7	„
2.	„	0·278	0·386	M 7	„
			0·883	T 5	„
3.	18°	0·084	0·020	R 7	St
			0·149	M 7	„
4.	„	0·215	0·319	M 7	„
			0·828	T 5	„
5.	„	—	0·022	R 7	H
			0·147	M 7	„
6.	„	—	0·40	M 7	„
			0·85	T 5	„
7.	25°	0·098	0·025	R 7	F
			0·135	M 7	„
8.	„	0·218	0·285	M 7	„
			0·793	T 5	„
9.	35°	0·081	0·022	R 7	„
			0·123	M 7	„
10.	„	0·180	0·254	M 7	„
			0·687	T 5	„
11.	40°	0·111	0·038	M 6	„
			0·148	M 7	„
12.	„	0·158	0·246	M 7	„
			0·587	T 5	„
13.	45°	0·147	0·055	M 6	„
			0·490	T 5	„

Das nach diesen Werten konstruierte Y, T-Diagramm Fig. 7 zeigt die charakteristischen Eigenschaften des Typus 14. Zugleich soll darauf aufmerksam gemacht werden, dass in dem kleinen Temperaturintervall zwischen 38 und 38·75° Mischkristalle folgender Hydrate stabil sind: R 7, M 6, M 7, T 5, wobei der Kupfergehalt von links nach rechts steigt. Es ist das erste Beispiel für die in der vorigen Abhandlung Seite 591 angedeutete Möglichkeit des Vorkommens von vier Arten von Mischkristallen bei derselben Temperatur.

---

tenen Mischkristalle verschiedener Hydrate direkt analysiert hat, bekommt man bei Wiederholung desselben Versuches stark schwankende Werte; beispielsweise waren die extremen Zahlen, die er bei der Analyse der bei fünf verschiedenen Versuchen bei 12° ausgeschiedenen Pentahydrate erhielt, 86·73 und 89·49% $CuSO_4$. In die Tabelle sind die von Foote angegebenen mittlern Werte nach Abrundung auf $^1/_{10}$ % aufgenommen worden.

Bei näherer Betrachtung des Diagramms Fig. 7 lassen sich aus demselben nicht uninteressante Schlüsse über die relative Stabilität der Hydrate der Komponenten ziehen.

Fassen wir zunächst die Gleichgewichtskurven zwischen $M7$ und $T5$ ins Auge, so zielen die Verlängerungen derselben zu tiefern Temperaturen auf einen bei ca. -20^0 gelegenen Spaltungspunkt des bei gewöhnlicher Temperatur sehr wenig stabilen $CuSO_4.7H_2O$. Durch den Umstand, dass wir hier zum zweiten Male eine solche Kurvenlage antreffen, gewinnt der schon beim vorigen Beispiel gezogene Schluss über den Spaltungspunkt des $CuSO_4.7H_2O$ sehr an Wahrscheinlichkeit.

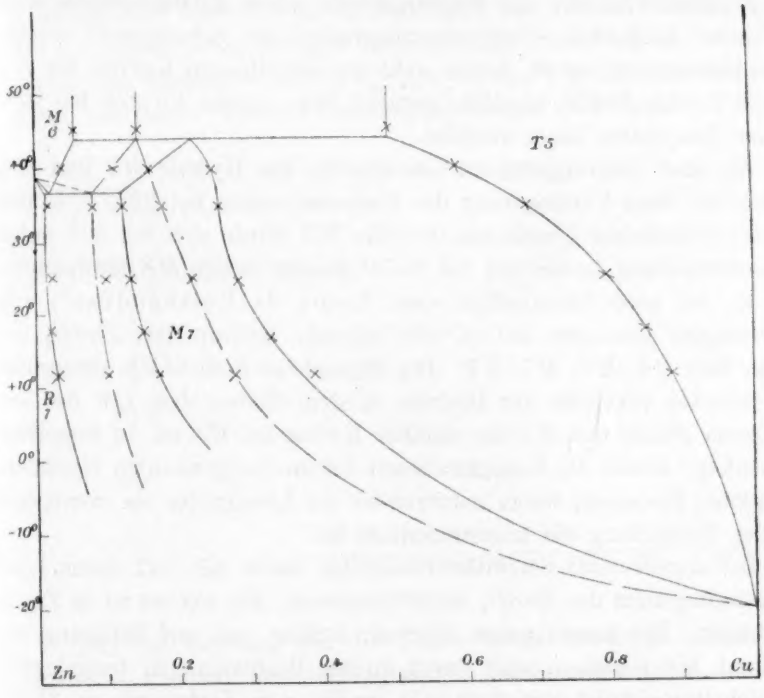


Fig. 7.

Es wurden bereits bei früherer Gelegenheit Versuche mitgeteilt, welche als Gleichgewichtstemperatur des beim $ZnSO_4$ ebenfalls instabilen Systems $R7 + T5 +$ gemeinsame Lösung ca. 40^0 wahrscheinlich machten[1]). Die obern Teile der Grenzkurven von $M7$ und $T5$ in Fig. 7 machen nun in der Tat den Eindruck, als ob sie bei ihrer Verlängerung wenig über 45^0 eine horizontale Tangente haben würden,

[1]) II. Abhandlung S. 574.

um dann wieder zur T-Achse auf der Zn-Seite abzufallen, so dass die Kombination $(Zn, Cu)SO_4 R7 \rightarrow T5$ unter Hinzuziehung der instabilen Gebiete, analog der Kombination $(Mn, Cu)SO_4$, ein Beispiel für den Typus 2 abzugeben scheint.

Wenden wir uns nun zu den Grenzkurven der Hydrate $M7$ und $R7$ und suchen den Punkt zu eruieren, wo sie sich bei genügender Verlängerung auf der Temperaturachse schneiden würden, so muss dieser Schnittpunkt, wenn er überhaupt existiert, bei einer verhältnismässig hohen Temperatur liegen. Die genannten Kurven nähern sich in dem Gebiet, wo ihre Lage gut bekannt ist, scheinbar asymptotisch der T-Achse. Da nun der Spaltungspunkt eines Kristallhydrates sich in einem Löslichkeit—Temperaturdiagramm als Schnittpunkt zweier Löslichkeitskurven verrät, laufen wohl die betreffenden Kurven des $R7$ und $M7$ beim $ZnSO_4$ ungefähr parallel, bzw. nähern sie sich bei steigender Temperatur kaum merklich.

Die stark konvergierenden Grenzkurven der Hydrate $M7$ und $M6$ treffen bei ihrer Verlängerung die Temperaturachse bei 32°, d. h. das unter gewöhnlichen Umständen instabile $M7$ würde sich bei 32° unter Wasserabspaltung in das erst bei 38·75° absolut stabile $M6$ umwandeln.

Es sei noch hinzugefügt, dass Lecoq de Boisbaudran[1]) aus übersättigten Lösungen bei ca. 15° folgende Hydrate des $ZnSO_4$ erhalten hat: $Q6$, $M6$, $M7$, $R7$. Die angegebene Reihenfolge entspricht der relativen Stabilität der Hydrate in dem Sinne, dass $Q6$ das am wenigsten stabile und $R7$ das stabilste Hydrat bei 15° ist. In derselben Reihenfolge stehen die Konzentrationen der an den genannten Hydraten gesättigten Lösungen, wobei naturgemäss die Lösung der am wenigsten stabilen Verbindung die konzentrierteste ist.

Die angedeuteten Stabilitätsverhältnisse lassen sich auf einem Löslichkeitsdiagramm des $ZnSO_4$ leicht übersehen. Ein solches ist in Fig. 8 abgebildet. Die ausgezogenen Kurven, welche sich auf Sättigung an $R7$ und $M6$ beziehen, sind durch direkte Bestimmungen festgelegt[2]). Ihr Schnittpunkt ist von Cohen[3]), sowie vom Verfasser[4]) zu 38·7° elektrisch, resp. dilatometrisch bestimmt worden. Nach den Versuchen von Lecoq de Boisbaudran muss die Konzentration der an $M7$ gesättigten Lösung bei 15° zwischen den Konzentrationen von $R7$ und $M6$ liegen. Geben wir nun der Löslichkeitskurve von $M7$ ungefähr

[1]) Loc. cit.
[2]) Landolt-Börnstein, Tabellen S. 575—576 (1905).
[3]) Diese Zeitschr. **25**, 304 (1898).
[4]) Diese Zeitschr. **40**, 578 (1902).

dieselbe Richtung wie der Kurve $R7$, so schneidet erstere die Kurve $M6$, in Übereinstimmung mit dem aus dem Spaltungsdiagramm Fig. 7 gezogenen Schluss, bei ca. 32°.

Für die Richtung der $Q6$-Kurve haben wir folgende Anhaltspunkte. Nach Lecoq de Boisbaudran muss die betreffende Kurve bei 15° über allen andern liegen. Ferner hat E. Wiedemann[1]) dilatometrisch bei 69° einen Umwandlungspunkt des $M6$ gefunden. Die Analyse des Umwandlungsproduktes ergab einen Wassergehalt von ebenfalls $6H_2O$. Wir gehen wohl nicht fehl, wenn wir dieses Hydrat mit dem von Lecoq de Boisbaudran dargestellten $Q6$ identifizieren und der Löslichkeitskurve desselben die in der Fig. 8 gezeichnete Richtung geben, die mit beiden Beobachtungen übereinstimmt. Vom Verfasser ist die Temperatur des Gleichgewichts $M6 \rightleftarrows Q6$ im van't Hoffschen Dilatometer durch mehrfache Versuche übereinstimmend zu 65·1° gefunden worden.

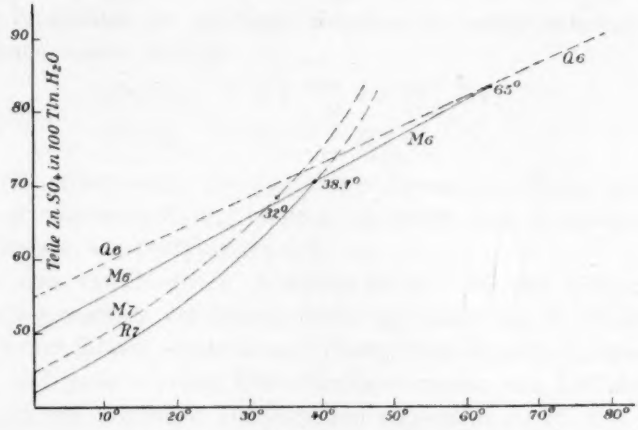


Fig. 8.

Für die Richtung der $T5$-Kurve haben wir keine ausreichenden Hinweise, um über ihre Neigung zur Temperaturachse etwas auszusagen; wir wissen nur, dass sie die Kurve $M7$ bei ca. 40° schneidet. Daher ist sie in der Figur weggelassen worden.

Auf die wenig unter und über 40° gelegenen Schnittpunkte der $Q6$-Kurve mit den Kurven $M7$ und $R7$ sei hier nur hingewiesen, da die Kenntnis derselben bei der Konstruktion von Spaltungsdiagrammen anderer Kombinationen, in denen $ZnSO_4$ als Komponente vorkommt, und wo sich die betreffenden Hydrate in der Gestalt von Mischkristallen

[1]) Wied. Ann. **17**, 572 (1882).

im absolut stabilen Gleichgewicht befinden, immerhin einige Bedeutung haben kann.

Zusammenfassung.

Die isomorphen Kombinationen $(Mn, Cu)SO_4$ und $(Zn, Cu)SO_4$ sind Beispiele für die Spaltungstypen 2 und 14, die früher für wasserhaltige Mischkristalle aufgestellt worden sind.

In einem gewissen Temperaturintervall können vier verschiedene Arten von stabilen Mischkristallen der Kombination $(Zn, Cu)SO_4$ dargestellt werden.

Aus den Spaltungsdiagrammen lassen sich Schlüsse über Gleichgewichtstemperaturen in übersättigten Lösungen reiner Salze ziehen.

Heidelberg und Göttingen, im Juli 1905.

Über die Mischkristalle von Mangansulfat und Zinksulfat zwischen 0 und 39°.

Von

R. Sahmen.

(Mit 13 Figuren im Text.)

Zweck der vorliegenden Untersuchung war, ein Beispiel für die von R. Hollmann[1]) aufgestellten Spaltungstypen wasserhaltiger Mischkristalle beizubringen.

Die Einzelsalze der gewählten Kombination haben zwischen 0 und 39° folgende stabile Hydrate:

$$MnSO_4: \quad M7 \xrightarrow{8{\cdot}8^\circ} T5 \xrightarrow{26{\cdot}6^\circ} R4,$$

$$ZnSO_4: \quad R7 \xrightarrow{38{\cdot}75} M6^2).$$

Da die Einzelsalze, wie aus obiger Zusammenstellung ersichtlich ist, kein gemeinsames Hydrat besitzen, so gehört diese Kombination zur vierten Gruppe der Spaltungstypen[3]).

Von den verschiedenen Arbeitsmethoden, die zur Kenntnis der Spaltungstemperaturen der Mischkristalle und damit zur Feststellung des Spaltungstypus führen, wurde als zuverlässigste die Kristallisationsmethode gewählt, und zwar wurden Kristallisationsversuche mit Löslichkeitsbestimmungen bei folgenden Temperaturen angestellt: 0, 20, 23, 26, 32 und 38°. Eine direkte Analyse der aus gemeinsamer Lösung entstandenen Mischkristalle verschiedener Hydrate machten dieselben Umstände unmöglich, wie bei der Kombination $(Mn, Cu)SO_4$[4]).

Die benutzten Stoffe waren „reines Zinksulfat" und „reines Mangansulfat" von Kahlbaum. Durch qualitative Analyse konnten in ihnen keine löslichen Verunreinigungen nachgewiesen werden.

Das Verfahren war folgendes: Kolben mit 400—600 g wässeriger Lösungen von Mangansulfat und Zinksulfat in verschiedenen Verhältnissen

[1]) Diese Zeitschr. **50**, 567—594 (1905).

[2]) Siehe Fussnote 2 Seite 105 der vorhergehenden Abhandlung.

[3]) Loc. cit. Seite 593.

[4]) Siehe Seite 102 der vorhergehenden Abhandlung.

wurden in einen Ostwaldschen Thermostat oder einen Eimer mit gestossenem Eis gestellt, die etwas übersättigten Lösungen mit geeigneten Kristallsplittern geimpft und längere Zeit (4—30 Stunden[1]) mechanisch gerührt, und zwar bei 0 und 20° in offenem Kolben, bei den höhern Temperaturen in einem Kolben, der mit einem zur Aufnahme der Achse des Rührers durchbohrten Kork verschlossen war. Nach Entfernung des Rührers wurde der Kolben verschlossen, um den feinen Mischkristallen Zeit zum Absitzen zu geben, ohne eine Verschiebung des Gleichgewichts durch Verdunstung befürchten zu müssen.

Die Konzentrationen wurden nach einigen Vorversuchen so gewählt, dass sich ungefähr 5 g Kristalle ausschieden. Bei einzelnen Versuchen waren 10—15 g auskristallisiert, doch werden dadurch bei der grossen Lösungsmenge, die angewandt wurde, auch noch keine bedeutenden Fehler verursacht.

Den Lösungen wurden mit einer Filterpipette je zwei Proben entnommen, in bedeckten Platintiegeln schnell gewogen, auf dem Dampfbade zur Trockne eingedampft und das letzte Wasser durch stärkeres Erhitzen vertrieben. Zu diesem Zweck diente als Luftbad ein grösserer Porzellantiegel, in den der Platintiegel, auf einem Tondreieck derart gestellt wurde, dass zwischen beiden Tiegeln ein Raum von ungefähr 1 cm frei blieb[2]). Wenn der Porzellantiegel zwei bis drei Stunden bis zur Rotglut erhitzt worden war, so war das Gewicht des Salzgemenges konstant geworden, folglich alles Wasser vertrieben. Schwefelsäureanhydrid hatte sich aber nicht verflüchtigt, da die Salze sich ohne Rückstand in Wasser lösten. Der Zinkgehalt des Glührückstandes wurde in bekannter Weise elektrolytisch bestimmt[3]).

Die auf diese Art bestimmte Löslichkeit ist etwas zu hoch, da während der Wägung etwas Wasser verdunstet. Da aber die Wägung beider Proben nicht mehr als 10 Minuten dauerte, ist der Fehler sehr klein, wie durch folgende Versuche bewiesen wurde:

Nr. 15.	Gewicht der Lösung
10 Minuten nach der Probenahme	0·6807 g
nachdem der Tiegel 15 Minuten im Wagekasten gestanden	0·6791 g
verdunstet in 15 Minuten	0·0016 g

= 0·4% des Wassergehalts, da die Lösung 0·4025 g Wasser enthielt.

[1]) Beim Versuch Nr. 50 wurde 52 Stunden gerührt.

[2]) F. A. Gooch und M. Austin, Zeitschr. für anorg. Chemie **17**, 264—271 (1898). — Treadwell, Lehrbuch der analyt. Chemie (3. Aufl.) II, 91 (1905).

[3]) R. Hollmann, Diese Zeitschr. **37**, 210 (1901).

Nr. 40.	Gewicht der Lösung
5 Minuten nach der Probenahme wog die Lösung	1·1487 g
nach weitern 15 Minuten wog die Lösung	1·1481 g
verdunstet in 15 Minuten	0·0006 g

oder weniger als 0·1% des Wassergehalts, der 0·6780 g betrug.

Bei 0° sind die Konzentrationsbestimmungen noch aus einem andern Grunde etwas zu hoch. Bei dieser Temperatur tritt das Gleichgewicht, nachdem die Kristallausscheidung einmal begonnen, erst sehr langsam ein, wie der Versuch Nr. 7 zeigt:

Nach 8stündigem Rühren in offenem Gefäss und 14stündiger Ruhe in geschlossenem Gefäss	gef.	64·14% H_2O
nach weiterm 7¾stündigen Rühren und 22½stündiger Ruhe	„	64·37% „
„ „ 10½ „ „ „ 31¼ „ „	„	64·41% „

d. h. bei einer Kristallisationsdauer von 26 Stunden war das Gleichgewicht noch nicht völlig erreicht.

Bei höhern Temperaturen näherten sich die Lösungen schneller dem Gleichgewicht, wie die Versuche Nr. 15 (bei 20°) und Nr. 30 und 31 (bei 26°) zeigen.

	Dauer des Rührens	Dauer der Ruhe	Gef. % H_2O
Nr. 15.	3¾ Stdn. im offenem Kolben	½ Stde. im geschloss. Kolben	59·16
	7 „ „ „ „	2 Stdn. „ „ „	59·14
Nr. 31.	14¾ „ „ geschloss. „	8 „ „ „ „	57·55
Nr. 30.	2¼ „ „ offenen „	20¼ „ „ „ „	57·53

Das Verhältnis $MnSO_4 : ZnSO_4$ war in den Lösungen Nr. 30 und 31 fast dasselbe (vgl. Tabelle 1), daher sind diese beiden Versuche vergleichbar.

Die bei 0 und 20° erhaltenen Kristalle wurden auf einem gewöhnlichen Saugfilter bei Zimmertemperatur abfiltriert, die bei höhern Temperaturen erhaltenen auf einem in den Thermostat gestellten. Die Kristalle wurden in derselben Weise analysiert wie die Lösungen.

Die Resultate der Analysen sind unten in der Tabelle 1 zusammengestellt. Die Löslichkeit des Mangansulfats ist dort nach den Bestimmungen von Cottrell[1]), die Löslichkeit des Zinksulfats nach Callendar und Barnes[2]) und E. Cohen[3]) angegeben.

[1]) Journ. Phys. Chem. **4**, 651 (1900). — Siehe auch Landolt-Börnstein, Tabellen (3. Aufl.) 553 (1905).

[2]) Proc. Roy. Soc. London **62**, 149 und Journ. Phys. Chem. **4**, 19 (1900).

[3]) Versl. koninkl. Akad. van Wetensch. Amsterdam **8**, 365 (1899—1900) und Landolt-Börnstein, S. 576.

Tabelle 1.

Temp.	Nr.	Lösung		Kristalle	
		Mol $MnSO_4$ in 1 Mol $(Mn, Zn)SO_4$	Mol H_2O, welche 1 Mol $(Mn, Zn)SO_4$ enthalten	Mol $MnSO_4$ in 1 Mol $(Mn, Zn)SO_4$	Mol H_2O auf 1 Mol $(Mn, Zn)SO_4$
0°	—	0·000	21·4	0·000	*R* 7
„	1	0·168	19·6	—	
„	2	0·353	18·3	0·127	„
„	3	0·430	17·3	0·205	„
„	4	0·549	16·0	0·275	„
„	5	0·589	15·7	0·310	„
„	6	0·613	15·4	0·535	*M* 7
„	7	0·637	15·6	0·560	„
„	8	0·673	—	0·605	„
„	9	0·769	—	0·715	„
„	10	0·866	—	0·837	„
„	11	0·918	15·8	—	
„	—	1·000	15·7	1·000	„
20°	—	0·000	16·6	0·000	*R* 7
„	12	0·390	13·9	0·146	„
„	13	0·488	13·0	0·191	„
„	14	0·533	12·6	0·236	„
„	15	0·553	12·5	0·434	*M* 7
„	16	0·675	—	0·562	*T* 5
„	17	0·712	—	0·618	„
„	18	0·748	11·9	—	*M* 7 *T* 5
„	19	0·782	—	0·887	„
„	20	0·836	—	0·910	„
„	—	1·000	13·4	1·000	„
23°	—	0·000	15·9	0·000	*R* 7
„	21	0·664	—	0·590	*M* 7
„	22	0·668	11·7	0·611	„
„	23	0·683	—	—	*M* 7 *R* 4
„	24	0·709	—	0·840	*R* 4
„	25	0·805	—	0·895	„
„	26	0·830	12·1	0·927	*T* 5
„	27	0·857	—	0·923	„
„	—	1·000	13·1	1·000	„
„	—	1·000	12·9	1·000	*R* 4
26°	—	0·000	15·3	0·000	*R* 7
„	28	0·322	13·2	0·116	„
„	29	0·398	12·6	0·150	„
„	30	0·504	11·7	—	„
„	31	0·509	11·8	0·213	„
„	32	0·547	11·6	0·406	*M* 7
„	33	0·581	11·4	0·436	„
„	34	0·603	11·7	0·488	„
„	35	0·614	11·5	0·486	„
„	36	0·638	11·5	0·780	*R* 4
„	37	0·668	11·5	0·826	„

Temp.	Nr.	Lösung		Kristalle	
		Mol $MnSO_4$ in 1 Mol $(Mn, Zn)SO_4$	Mol H_2O, welche 1 Mol $(Mn, Zn)SO_4$ enthalten	Mol $MnSO_4$ in 1 Mol $(Mn, Zn)SO_4$	Mol H_2O auf 1 Mol $(Mn, Zn)SO_4$
26°	38	0·712	11·4	0·847	*T* 5
				0·851	*R* 4
„	39	0·739	11·3	0·856	„
„	40	0·860	12·2	0·929	„
„	—	1·000	12·80	1·000	„
„	—	1·000	12·85	1·000	*T* 5
32°	—	0·000	14·1	0·000	*R* 7
„	41	0·313	12·0	0·122	„
„	42	0·456	11·4	0·206	„
„	43	0·469	11·4	0·580	*R* 4
„	44	0·493	—	0·637	„
„	45	0·566	—	0·700	„
„	46	0·744	—	0·859	„
„	—	1·000	12·6	1·000	„
38°	—	0·000	12·9	0·000	*M* 6
„	47	0·413	10·8	0·324	„
„	48	0·514	10·9	0·697	*R* 4
„	49	0·563	11·0	0·730	„
„	—	1·000	12·3	1·000	„

Für jede Temperatur wurden zwei Diagramme gezeichnet. In einem Diagramm (Fig. 1—6)[1]) wurden als Abszisse die in einem Molekül Mischkristall enthaltenen Moleküle Mangansulfat und als Ordinate die

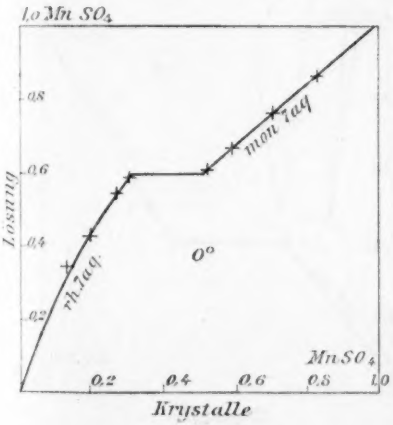


Fig. 1.

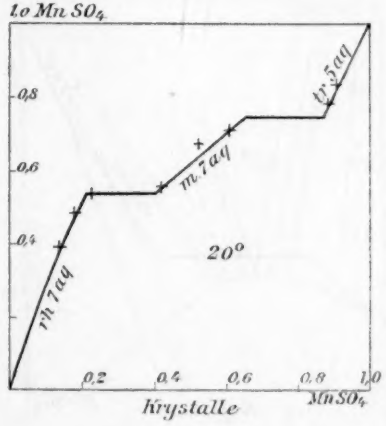


Fig. 2.

in einem Molekül gelösten $(Mn, Zn)SO_4$ enthaltenen Moleküle Mangansulfat eingetragen. Im zweiten Diagramm (Fig. 7—12) wurde jede Lö-

[1]) Fig. 5 ist in doppeltem Massstabe gezeichnet.

sung dargestellt durch einen Punkt, dessen Abszisse das Verhältnis des Mangansulfats zum Zinksulfat angab, und dessen Ordinate der Anzahl g-Moleküle Wasser entsprach, in denen ein Molekül $(Mn, Zn)SO_4$ ge-

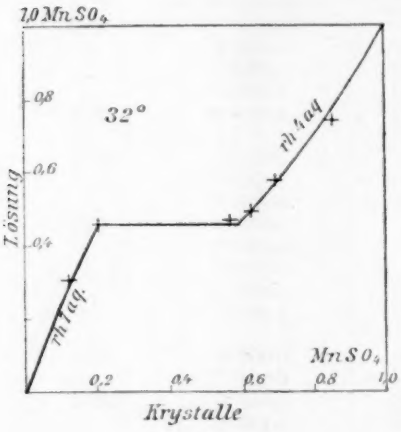


Fig. 3.

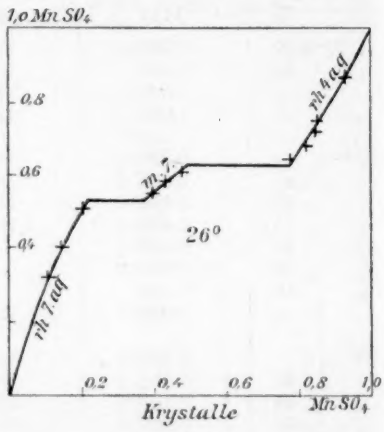


Fig. 4.

löst ist. Die Zusammensetzung der Kristalle wurde ebenso im Diagramm dargestellt und die zusammengehörenden Lösungen und Kristalle durch Linien verbunden. Die Lösungen, welche mit Mischkristallen

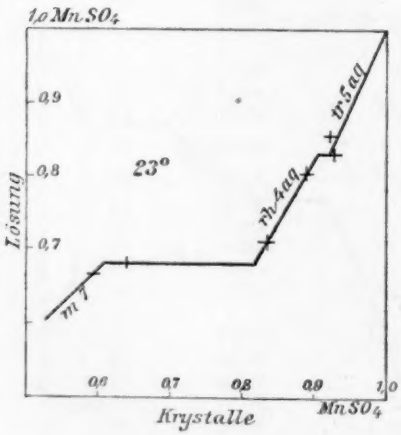


Fig. 5.

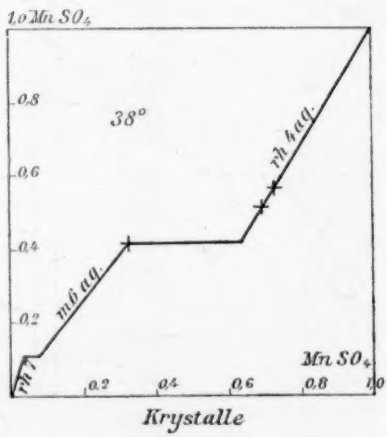


Fig. 6.

desselben Hydrats im Gleichgewicht sind, liegen auf einer Kurve. Der Schnittpunkt zweier Kurven gibt die Zusammensetzung der Lösung an, die mit zwei Hydraten im Gleichgewicht ist.

Mit der Zusammensetzung dieser Lösungen als Ordinate wurden

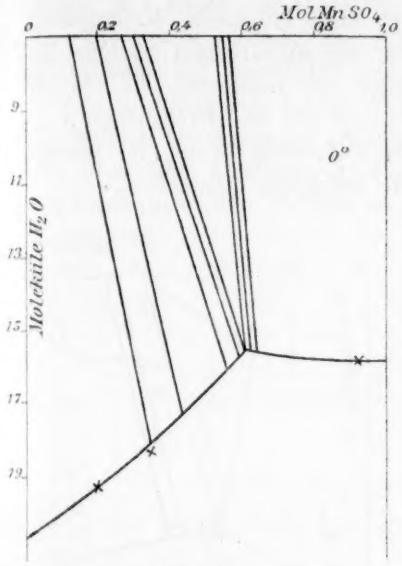


Fig 7.

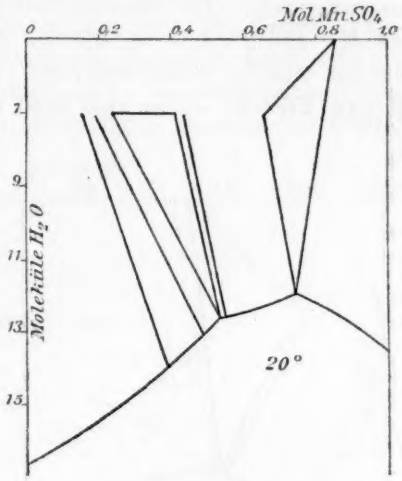


Fig. 8.

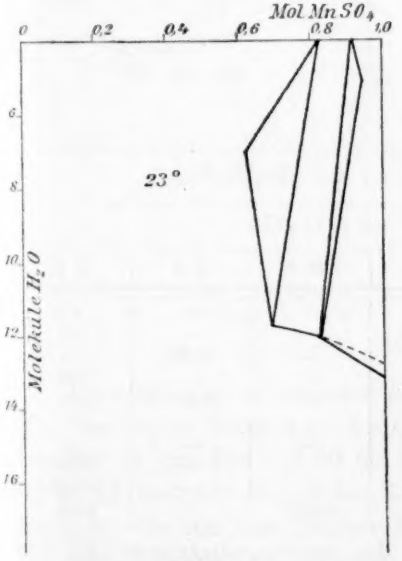


Fig. 9.

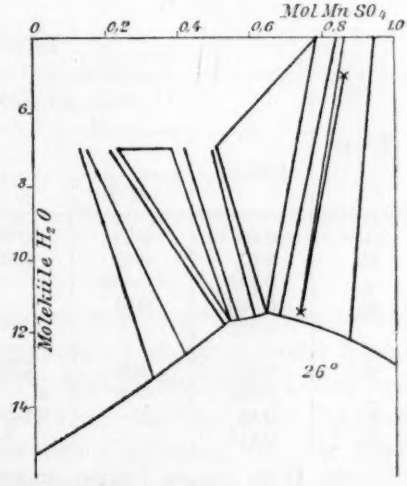


Fig. 10.

in den Diagrammen 1—6 horizontale Linien gezogen. Die Schnittpunkte dieser Horizontalen mit den Verhältnisisothermen geben uns die Zusammensetzung der Kristalle, die mit der Lösung im Gleichgewicht

sind. In der Tabelle 2 sind die durch diese graphische Extrapolation erhaltenen Konzentrationen der Phasen der univarianten Systeme zusammengestellt. Die Zusammensetzungen der Lösungen, die bei 20° mit $M7$ und $T5$ und bei 23° mit $M7$ und $R4$ im Gleichgewicht sind, wurden zufällig direkt bestimmt. Die Zusammensetzung der dazugehörigen Kristalle wurde aber auch hier graphisch extrapoliert.

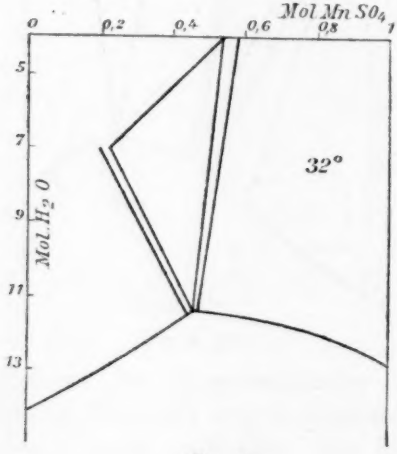


Fig. 11.

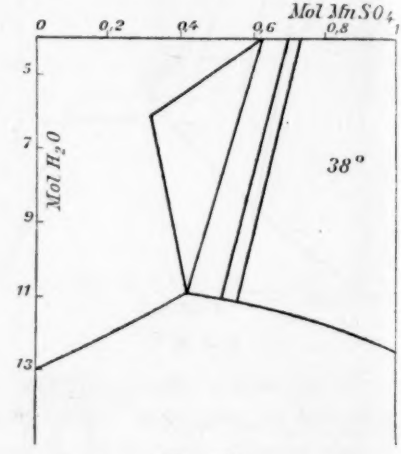


Fig. 12.

Tabelle 2.

Temp.	x Mole Mn, SO_4 in 1 Mol $(Mn, Zn)SO_4$					
	Lösung	Kristalle				
		M 7	R 7	M 6	T 5	R 4
0°	0·60	0·52	0·32	—	—	—
20	0·54	0·41	0·235	—	—	—
„	0·748	0·665	—	—	0·865	—
23	0·683	0·61	—	—	—	0·82
„	0·825	—	—	—	0·92	0·91
26	0·525	0·38	0·225	—	—	—
„	0·625	0·50	—	—	—	0·78
32	0·46	—	0·21	—	—	0·545
38	0·415	—	—	0·325	—	0·64

Mit Hilfe dieser Zahlen wurde das Spaltungsdiagramm (Fig. 13) gezeichnet. Infolge der weiter oben besprochenen Fehlerquellen können die Zahlen der Tabelle 2 um einige Einheiten der zweiten Dezimalstelle falsch sein. Der Spaltungstypus wird dadurch aber nicht geändert.

Der Spaltungspunkt Q (Fig. 13) des rhombischen $(Mn, Zn)SO_4.7\,H_2O$

mit 0·15 Mol. $MnSO_4$ ist von R. Hollmann dilatometrisch bestimmt worden. Die Spaltungspunkte der reinen Komponenten R, U und S sind den Arbeiten von Cottrell[1]) und Cohen[2]) entnommen.

Die ausgezogenen Linien in Fig. 13 begrenzen die Felder, innerhalb welcher Mischkristalle eines bestimmten Hydrats in Berührung mit ihren gesättigten Lösungen absolut stabil sind. Die gestrichelten Linien stellen Lösungen dar, die mit zwei verschiedenen Hydraten im Gleichgewicht sind.

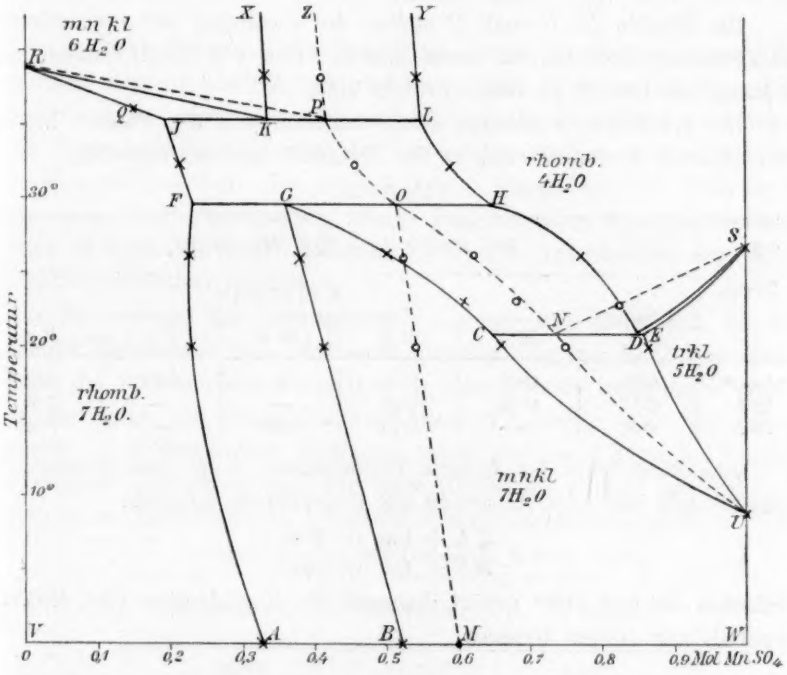


Fig. 13.

Innerhalb des untersuchten Temperaturgebiets gibt die Kombination $(Zn, Mn)SO_4$ ein Beispiel für das gleichzeitige Vorkommen zweier Typen: zwischen 0 und 29° und 50 bis 100 % $MnSO_4$ des Typus 4, und zwischen 22 und 40° und 0 bis 85 % $MnSO_4$ des Typus 15. Zugleich begegnen wir hier zum zweiten Male dem Vorkommen von vier Arten von Mischkristallen bei derselben Temperatur: zwischen 21 und 26½° sind die Hydrate $R7$, $M7$, $R4$ und $T5$ stabil.

[1]) Loc. cit.
[2]) Loc. cit.

Die obern Stabilitätsgrenzen der Hydrate $M6$ und $R4$ wurden nicht bestimmt. Die Richtung der Kurven KX, PZ und LY ist nicht ganz sicher bekannt. Aus der Lage des Dreiecks Fig. 12, welches sich bei steigender Temperatur nach links verschiebt, lässt sich jedoch schliessen, dass diese Kurven linksläufig sind. Durch Kristallisationsversuche bei einer etwas höhern Temperatur liesse sich die genauere Lage der genannten Kurve feststellen, doch hat dieselbe für den Zweck dieser Arbeit keinen wesentlichen Wert. Daher sind weitere Versuche in dieser Richtung unterblieben.

Die Punkte N, O und P stellen die Lösungen der nonvarianten Fünfphasensysteme vor, in denen je drei Arten von Mischkristallen mit Lösung und Dampf im Gleichgewicht sind.

Die graphisch ermittelten Zusammensetzungen der Phasen in den nonvarianten Systemen sind in der Tabelle 3 zusammengestellt.

Tabelle 3.

Temp.	Mol $MnSO_4$ in 1 Mol $(Mn, Zn)SO_4$					
	Lösung	Kristalle				
		M 7	R 7	M 6	T 5	R 4
21·0°	0·73	0·65	—	—	0·86	0·85
29·5	0·51	0·36	0·23	—	—	0·65
35·5	0·42	—	0·19	0·34	—	0·55

Ausserdem sind bei höhern Temperaturen noch zwei nonvariante Systeme mit folgenden Hydraten als Bodenkörper möglich:

$$R4 + 1\,aq + M6$$
$$M6 + Q6 + 1\,aq.$$

Zwischen 40 und 100° gehört demnach die Kombination $(Zn, Mn)SO_4$ ebenfalls zur vierten Gruppe.

Die Versuche sind im chemischen Laboratorium der Universität Dorpat ausgeführt worden.

Göttingen, im Juli 1905.

Bemerkungen über die Löslichkeit von $HgCl_2$ in Äthylacetat und Aceton.

Von

A. H. W. Aten.

(Mit 1 Figur im Text.)

In einer frühern Abhandlung[1]) ist auf die Möglichkeit hingewiesen worden, dass die Löslichkeitskurve einer festen Phase bei niedriger Temperatur asymptotisch an einer vertikalen Geraden verlaufen könnte, welche die Zusammensetzung derjenigen Verbindung angäbe, die in der Lösung vorwiegend existiert. Da möglicherweise einige der von Etard[2]) bestimmten Löslichkeitskurven diesen Fall darstellen könnten, habe ich diese Kurven nochmals bestimmt, weil die Arbeitsweise von Etard nicht einwandsfrei erschien.

Es wurden die Lösungsmittel, Aceton und Essigäther, bei konstanter Temperatur fünf oder sechs Stunden lang mit $HgCl_2$ geschüttelt, dann die überstehende Flüssigkeit in eine Pipette aufgesogen, welche an der Spitze mit einem Baumwollebausch versehen war. Die Lösung wurde in Wägeröhrchen gebracht, diese gewogen, dann im Vakuumexsikkator getrocknet und der feste Rückstand wieder gewogen. Die erhaltenen Daten sind in folgender Tabelle zusammengestellt.

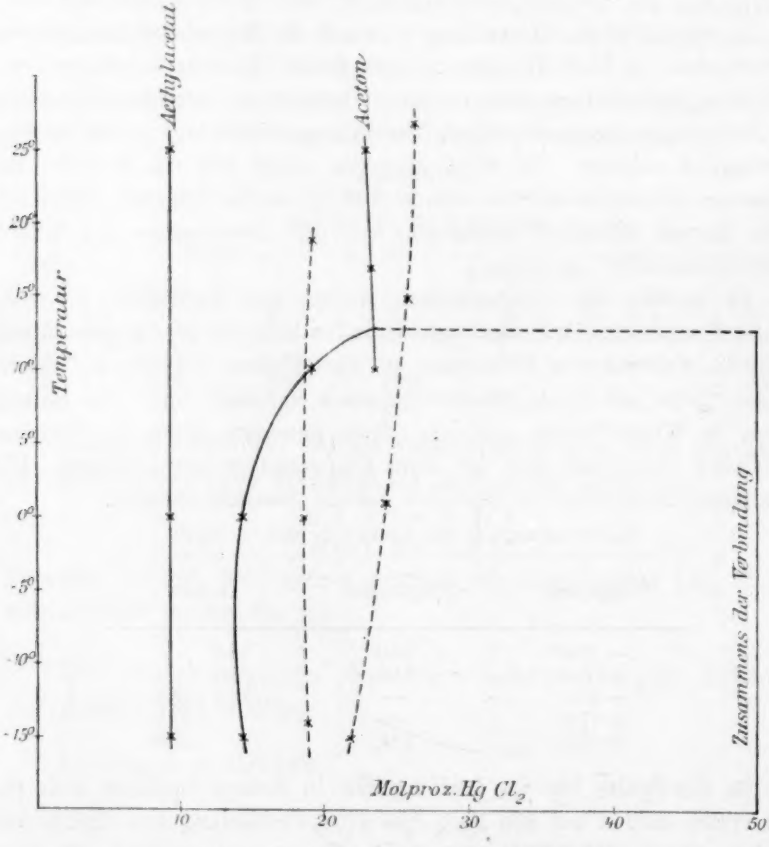
Zusammensetzung der Lösung in Mol-% $HgCl_2$.

Temperatur	Äthylacetat	Aceton	
— 15·0°	9·10	14·5	
— 0·0	9·25	14·3	
+ 10·0	—	18·7	23·5
+ 17·0	—		23·2
+ 25·0	9·15		22·8

In der Spalte für die Löslichkeiten in Aceton beziehen sich die drei ersten Zahlen auf den Fall, dass eine Verbindung von $HgCl_2$ und Aceton, $HgCl_2.CH_3COCH_3$, als fester Körper anwesend ist, die drei letzten auf $HgCl_2$ als festen Bodenkörper. Beim Lösen von $HgCl_2$ in Aceton bei Temperaturen unterhalb 10° beobachtet man, dass dasselbe sich anfangs rasch und reichlich löst, dass aber nach kurzer Zeit sich

[1]) Diese Zeitschr. **53**, 472 (1905). [2]) Ann. Chim. Phys. (7) **2**, 503 (1894).

eine Verbindung aus der klaren Lösung abscheidet. Es war daher nur bei 10°, ein wenig unterhalb der Übergangstemperatur, möglich, die Löslichkeiten von $HgCl_2$ und der Verbindung beide zu bestimmen. Die Zusammensetzung der festen Verbindung wurde gefunden, indem die ausgeschiedenen Kristalle schnell zwischen Filtrierpapier abgepresst und analysiert wurden. Zwei Bestimmungen ergaben 49·8 und 49·6 Mol-% $HgCl_2$, die Verbindung ist also $HgCl_2.CH_3COCH_3$. In gleicher Weise wurde gezeigt, dass bei 17° $HgCl_2$ Bodenkörper ist, denn die abgepressten Kristalle enthielten 99 Mol-% $HgCl_2$.



Die Löslichkeiten sind in der Figur graphisch dargestellt; meine Bestimmungen durch gezogene, diejenigen von Etard durch punktierte Kurven, die rechte gilt für Aceton, die linke für Äthylacetat.

Weshalb Etard eine so viel grössere Löslichkeit gefunden hat, ist schwierig zu sagen, da seine Arbeitsweise eher das Umgekehrte erwarten

liess. Vielleicht waren seine Lösungsmittel nicht rein. Seine Kurve für Aceton gilt auch bei niedern Temperaturen wohl für $HgCl_2$ als feste Phase; er hätte also die Verbindung nicht bekommen, weil er kürzere Zeit als ich zur Gleichgewichtseinstellung benutzte. Ich finde für Aceton sehr deutlich zwei Kurven, die untere für die Verbindung 1 : 1 als feste Phase, die obere für $HgCl_2$. Beide schneiden einander beim Übergangspunkte 13° und 27 Mol-% $HgCl_2$.

Die Verbindung ist in der Lösung ohne Zweifel sehr stark dissociiert[1]) weil der Übergangspunkt sehr weit von der Zusammensetzung der Verbindung entfernt liegt, und die Krümmung der Löslichkeitskurve im Übergangspunkte bereits so stark ist, dass ihre Fortsetzung bis zum Schmelzpunkte der Verbindung daselbst eine sehr starke Abflachung zeigen würde. Der schwach rückläufige Teil der Löslichkeitskurve für $HgCl_2$ von 10 bis 25° wäre nun durch die Annahme zu erklären, dass verbundene Molekeln 1 : 1 in der Lösung bis 25° (und vielleicht höher) noch stets existieren, dass aber ihre Anzahl stärker abnimmt, als die Zunahme der Löslichkeit des $HgCl_2$ als solches beträgt. Dass jedoch in der Lösung auch noch verbundene Molekeln anderer Zusammensetzung existieren, ist nicht unwahrscheinlich, weil der fast vertikale Teil der Löslichkeitskurve des $HgCl_2$ sich nicht der Zusammensetzung 1 : 1, sondern der Zusammensetzung $HgCl_2.4\,CH_3COCH_3$ nähert.

Die Kurve der Löslichkeit des $HgCl_2$ in Äthylacetat lässt ebensowenig einen Schluss zu. Die Verbindung sollte hier die Zusammensetzung 1 : 9 haben, aber ihre Existenz in der Lösung ist darum zweifelhaft, weil dieselbe bei Abkühlung bis zu — 80° nicht zur Abscheidung kam.

Ob dies bei andern der von Etard untersuchten Lösungsmittel für $HgCl_2$ wohl der Fall sein wird, und dann die sich abscheidende Verbindung in ihrer Zusammensetzung mit der konstanten Löslichkeit des $HgCl_2$ übereinstimmen wird[2]), habe ich nicht untersucht.

Die beiden untersuchten Beispiele zeigen bereits, dass die Deutung der konstanten Teile von Löslichkeitskurven auch bei nichtwässerigen Lösungen nicht die gehoffte Einfachheit hat, und dass die innere Konstitution dieser Lösungen auch noch ziemlich verwickelt sein kann.

[1]) Vergl. die oben zitierte Abhandlung.

[2]) Dies ist wohl nicht zu erwarten, wenn die konstante Löslichkeit keiner einfachen Zusammensetzung entspricht, wie beim Äther, wo dieselbe zur Formel $HgCl_2$. 60 Äther führen würde.

Amsterdam, August 1905.

Die Schmelz- und Entmischungserscheinungen beim System Methyljodid—Pyridin.

Von

A. H. W. Aten.

(Mit 2 Figuren im Text.)

Bei einer Untersuchung, welche zu einem andern Zwecke angestellt wurde, beobachtete ich eine eigentümliche Nichtmischbarkeit im System $CH_3J + C_5H_5N$. Es zeigte sich nämlich, dass CH_3J und C_5H_5N bei niedriger Temperatur sich in allen Verhältnissen mischen, dass aber nach kurzer Zeit die Bildung von $C_5H_5NCH_3J$ unter starker Wärmeentwicklung eintritt[1]), und dass diese Verbindung in geschmolzenem Zustande sowohl mit CH_3J als mit C_5H_5N zwei Schichten bildet. Man hat hier also den Fall, dass zwei Komponenten sich zwar miteinander, nicht aber mit ihrer Verbindung mischen. Ich glaube, dass dies das erste Beispiel eines solchen Falles ist, und ich habe daher die Schmelz- und Entmischungskurven näher studiert. Der Fall, dass zwei Komponenten sich nicht miteinander, wohl aber mit ihrer Verbindung mischen, wird durch viele Säureanhydride, z. B. Essigsäureanhydrid und Wasser, auch durch Chloral und Wasser repräsentiert. Auch der Fall, dass die Komponenten sich weder miteinander, noch mit ihrer Verbindung mischen, wird wahrscheinlich öfter vorkommen, obgleich zur Zeit nicht viele Beispiele davon studiert sind; es gehört hierzu z. B. Sb, S und Sb_2S_3. Zur Ausführung der Versuche wurden bekannte Mengen CH_3J und C_5H_5N in Glasröhrchen eingeschmolzen. Es zeigte sich hierbei, dass beim Zusammenbringen die beiden Flüssigkeiten sich in allen Verhältnissen mischten, dass nach kurzer Zeit eine Gelbfärbung eintrat, und nachher, unter starker Wärmeentwicklung, die Verbindung sich ausschied. Die Mischungen wurden dann unter stetem Schütteln in einem Paraffinölbade erwärmt und die Schmelz-, bzw. Entmischungstemperatur beobachtet. Es zeigte sich dabei, dass aus Flüssigkeiten der Zusammensetzung 50—65 Mol-% Pyri-

[1]) Daher ist es nicht möglich zu untersuchen, ob die beiden Komponenten bei höherer Temperatur mischbar sind.

din bei Abkühlung zuerst nicht die gewöhnliche (α-)Form auskristallisierte, sondern eine metastabile Modifikation (β), deren Schmelzpunkt etwa 25° niedriger liegt, als derjenige von α. Bei den an Pyridin reichern Flüssigkeiten gelang es jedoch nicht, die β-Form zu erhalten. Freiwillig kristallisierten diese Mischungen nur nach sehr langer Zeit, bisweilen in einigen Tagen und dann stets in der α-Form. Auch konnte die β-Form nicht geimpft werden, weil dieselbe sofort bei Berührung mit einem Glasstäbchen unter sehr merklicher Wärmeentwicklung in die α-Form überging. Es wurde versucht, durch folgende Methode die Schmelzkurve der β-Form zu bestimmen.

In ein Glasrohr von der in nebenstehender Fig. gezeichneten Form wurde in A die α-Form der Verbindung, in B Pyridin in bekannter Menge gebracht und C zugeschmolzen. Dann wurde das Rohr erwärmt, bis die Verbindung schmolz, erkalten gelassen, bis in A die metastabile β-Form auskristallisierte, was leicht an der federartigen Struktur zu erkennen war. Dann wurde das Rohr umgekehrt, so dass C nach oben gerichtet war, der Inhalt von A und B gemischt und durch langsame Erwärmung der Schmelzpunkt bestimmt.

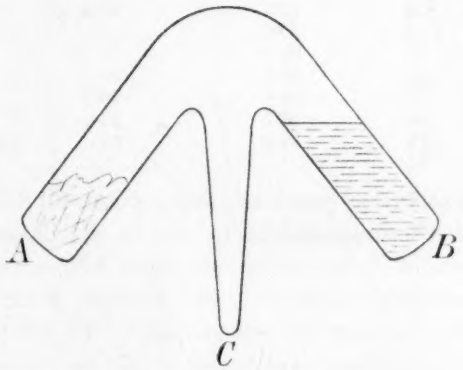


Fig. 1.

Es trat aber auch auf diese Weise in den Gemischen mit mehr als 65 % Pyridin stets nach kurzer Zeit ein Umschlag von β in α auf.

Bei Flüssigkeiten, welche mehr CH_3J enthalten, als der Verbindung entspricht, konnte die β-Form gar nicht erhalten werden, weil diese schon bei sehr geringer Unterkühlung die α-Form absetzen, im Gegensatz zu den pyridinreichern Mischungen, die stark unterkühlt werden können.

In folgender Tabelle sind die beobachteten Schmelz- und Entmischungstemperaturen und die Zusammensetzungen, ausgedrückt in Mol-% Pyridin, zusammengestellt.

Die Werte sind in Fig. 2 graphisch dargestellt.

Hier ist die Kurve 1 die Löslichkeitskurve der stabilen Modifikation in Pyridin; sie gibt also die Zusammensetzung der Flüssigkeit,

	Zusammensetzung in Mol-% Pyridin	Endschmelzpunkt		Entmischungs-temperatur
		der α-Form	der β-Form	
1	0·5	—	—	Zwei Schichten
2	1·2	—	—	oberhalb 88°
3	2·8	—	—	
4	21·0	—	—	
5	45·8	99·7°	—	—
6	47·9	105·5	—	—
7	50·1	116·0	88·5	—
8	52·0	109·2	82·4	—
9	53·8	102·8	76·8	—
10	56·4	98·8	69·4	—
11	64·1	88·8	56·2	—
12	70·5	84·2	—	117°
13	75·1	82·0	—	87·0
14	79·1	—	—	78·4
15	81·3	—	—	79·0
16	85·1	—	—	80·4
17	89·8	78·4	+45°	86·6
18	93·7	73·9	—	—
19	97·8	65	—	—

welche bei gegebener Temperatur mit der α-Form koexistiert. Nr. 2 ist die Entmischungskurve, welche die Zusammensetzung zweier koexistierender Flüssigkeiten bei einer bestimmten Temperatur gibt. 1 und 2 schneiden einander in zwei Punkten, welche bei etwa 77·5 und 85·5 Mol-% Pyridin und 81° gelegen sind. Bei 81° findet durch Wärmezufuhr eine Umwandlung von festem α mit der Lösung von 85·5 % in die andere Lösung mit 77·5 % statt, oder das umgekehrte bei Wärmeabfuhr. Die Beobachtung bestätigte, dass in Gemischen mit einem Pyridingehalt zwischen 50 und 85 % bei 81° während der Umwandlung festes α neben den zwei flüssigen Schichten existierte.

Die Kurve 2 dehnt sich noch unterhalb 81° aus, wenn die α-Kristalle ausbleiben, sie ist dann metastabil und erreicht bei 78° ein ebenso metastabiles Entmischungsminimum, was bis vor kurzem eine seltene Erscheinung war[1]).

Die Kurve 5 ist die Löslichkeitskurve der metastabilen β-Modifikation, welche nicht weiter als bis 65 Mol-% Pyridin genau verfolgt werden konnte; nur wurde noch festgestellt, dass eine Mischung von 90 Mol-% Pyridin in der Nähe von 45° schmolz.

Die Löslichkeitskurve der Verbindung in CH_3J ist 3. Bei 88° sind wieder zwei Flüssigkeiten mit der festen α-Verbindung im Gleichgewicht, die eine Schicht hat eine Zusammensetzung von 41 Mol-%

[1]) Mehrere Beispiele hiervon sind von Büchner (Dissertation Amsterdam 1905) an binären Gemischen gefunden, worin flüssige Kohlensäure die eine Komponente ist.

Pyridin, die andere weniger als 1 Mol-%. Es war nicht möglich, von der Kurve 3 unterhalb 88° weitere Punkte zu bestimmen, weil die Löslichkeitsänderung mit der Temperatur zu gering war. Die Entmischungskurven 4 müssen wohl fast vertikal verlaufen, weil eine Entmischung der einen oder andern Schicht bei Temperaturänderung nicht beobachtet werden konnte.

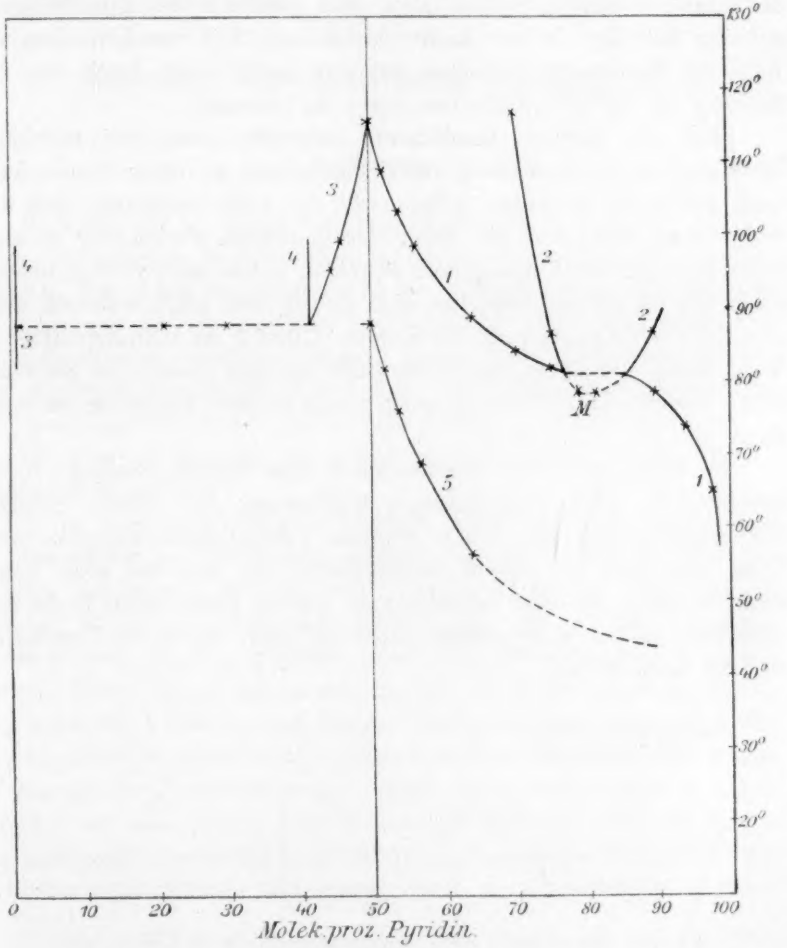


Fig. 2.

Betrachten wir in der Fig. 2 die gesamten Lösungskurven der Verbindung, also 3, 1, 5, so lässt sich darüber folgendes bemerken:

Die zwei Teile der Kurven 3 und 1, jenseits des Entmischungsgebietes, müssen sich nach der Theorie von van der Waals innerhalb

dieses Gebietes durch eine S-förmige Schlinge verbinden lassen, die teilweise metastabile, teilweise labile Zustände darstellt, von denen aber in diesem Beispiele keiner realisiert wurde. In der Kurve 3 wird demnach, weil das Entmischungsgebiet sehr gross ist, diese Schlinge eine sehr grosse Ausdehnung haben. In der Kurve 1 dagegen wird sie sehr klein, und demnach das Maximum und Minimum sehr flach sein. In der Kurve 5 endlich, welche sich ganz unterhalb des Entmischungsgebietes befindet, ist der nicht realisierbare Teil verschwunden; die Nähe des Entmischungsgebietes gibt sich jedoch noch durch eine Abflachung des mittlern Teiles der Kurve zu erkennen.

Was die seltsame Erscheinung anbetrifft, dass zwei mischbare Flüssigkeiten durch Bildung einer Verbindung zu einer Entmischung nach beiden Seiten Anlass geben, will ich noch bemerken, dass dies wohl daran liegt, dass die Natur der gebildeten Verbindung so stark von derjenigen der Komponenten abweicht, indem das Pyridinjodmethylat in seinem ganzen Verhalten sich als ein Salz zeigt, während überdies die scharfe Begegnung der Kurven 1 und 3 im Schmelzpunkte der Verbindung eine starke Andeutung dafür ist, dass dieselbe im geschmolzenen Zustande nicht oder äusserst wenig in jene Komponenten dissociiert ist.

Es dünkt mich sehr wahrscheinlich, dass dieselbe Sachlage, Nichtmischbarkeit einer geschmolzenen Verbindung mit seinen flüssigen Komponenten eben bei vielen stabilen Verbindungen auftreten wird. Diese sind aber aus diesem Gesichtspunkte bis jetzt fast nicht untersucht worden. Auch ist es vielfach in solchen Fällen nicht leicht festzustellen, ob die Komponenten mischbar sind, wenn die Verbindung sich zu rasch bildet.

Amsterdam, August 1905.

Über organische Lösungs- und Ionisierungsmittel.

II. Teil[1]).

Messungen der elektrischen Leitfähigkeit.

Von

P. Walden.

Nachdem wir im ersten Teil eine eingehende Betrachtung der bisher an organischen ionisierenden Solvenzien vorgenommenen elektrolytischen Messungen dargeboten und die eigenen Untersuchungen über die Reinigung der verschiedenen Lösungsmittel, sowie über die Dielektrizitätskonstanten derselben mitgeteilt hatten, wollen wir nunmehr, nach dem seinerzeit dargelegten Arbeitsplan, die Ergebnisse der Leitfähigkeitsmessungen veröffentlichen und im Zusammenhange diskutieren.

Der leitende Gedanke bei dieser, mehrere Jahre — seit 1900 — dauernden Arbeit war:

I. die verschiedenartigsten Klassen organischer Lösungsmittel auf ihr elektrolytisches Ionisierungsvermögen zu durchforschen; damit die erzielten Zahlenwerte untereinander direkt vergleichbar sind und als Massstab für die dissociierende Kraft dieser Vielheit der Solvenzien dienen können, mussten möglichst gleiche Versuchsbedingungen gewählt werden. Dieser Zweck schien am ehesten verwirklicht werden zu können, wenn der Vielheit und Variabilität der Lösungsmittel eine Einartigkeit des aufzulösenden Elektrolyten entgegengestellt würde. Als ein solcher „Normalelektrolyt" konnte nach meinen eigenen Erfahrungen[2]) nur ein binäres Salz in Betracht kommen; dasselbe musste eine genügende chemische Stabilität den verschiedenen Solvenzientypen gegenüber repräsentieren und musste durch ein ausreichendes Lösungs-

[1]) Vergl. I. Teil dieser Untersuchungen: Diese Zeitschr. **46**, 103—188 (1903). Die Zusammenstellung der nachstehenden und bereits 1903 abgeschlossenen Messungen hat durch die am Arbeitsorte herrschenden abnormen Verhältnisse der letzten Jahre und durch des Verfassers andauernde Krankheit eine unerwünschte Verzögerung erleiden müssen.

[2]) Vergl. Zeitschr. für anorg. Chemie **25** 223 (1900); diese Zeitschr. **43**, 398 (1903).

vermögen sich auszeichnen. Zum Legen dieses „Querschnittes" durch die dissociierende Kraft der verschiedenen Medien diente mir das Salz Tetraäthylammoniumjodid, $N(C_2H_5)_4J$. Mit seiner Hilfe liess sich die Rolle der Konstitution der Solvenzien auf die elektrolytische Dissociation des gegebenen Salzes verfolgen. Um nun die umgekehrte Frage, d. h. die Bedeutung der Salzkonstitution für die dissociierende Kraft eines gegebenen Lösungsmittels nach Möglichkeit zu beleuchten, wurden gelegentlich auch andere binäre Salze (z. B. KJ, $AgNO_3$ u. a.), ternäre Salze ($CoBr_2$, CoJ_2, MnJ_2 u. a.) und quaternäre Salze ($FeCl_3$) geprüft;

II. nachdem mit Hilfe der Leitfähigkeitswerte für endliche und unendliche Verdünnungen, Λ_v und Λ_∞, die Dissociationsverhältnisse des Normalelektrolyten in den verschiedenen Lösungsmitteln unter den gleichen Versuchsbedingungen zahlenmässig festgestellt worden waren, galt es, diese durch den Dissociationsgrad $\alpha = \frac{\Lambda_v}{\Lambda_\infty}$ gegebenen Werte für die dissociierende Kraft gegenüberzustellen den andern charakteristischen physikalischen Eigenschaften der geprüften Solvenzien, bzw. einen etwaigen Parallelismus aufzusuchen zwischen dem Dissociationsvermögen und den Associationsfaktoren und Dielektrizitätskonstanten der Lösungsmittel;

III. schliesslich sollte noch auf die Ursachen eingegangen werden, welche die so grosse und von Solvens zu Solvens variierende Mannigfaltigkeit der Endwerte Λ_∞ des Normalelektrolyten $N(C_2H_5)_4J$ bei derselben Temperatur bedingen. —

Die Lösungsmittel, welche dem Rahmen der Untersuchung einverleibt wurden, umfassen die wesentlichsten Typen der organischen Individuen, die als Flüssigkeiten zum Lösen benutzt werden; sie lassen den Einfluss der mannigfachen konstitutiven Faktoren auf die Ionisierungstendenz verfolgen und gehören den nachstehenden Körperklassen an:

1. Alkohole, und zwar Methylalkohol, Äthylalkohol, Glykol;
2. Aldehyde: Acetaldehyd, Propionaldehyd, Isovaleraldehyd; Benzaldehyd; Anisaldehyd, Salicylaldehyd; Furfurol;
3. Säuren: Essigsäure, Thioessigsäure;
4. Säureanhydride: Essigsäureanhydrid, Isobuttersäureanhydrid, Citrakonsäureanhydrid;
5. Säurechloride und -bromide: Acetylchlorid, Acetylbromid;
6. Ester: Cyanessigsäuremethylester, Cyanessigsäureäthylester, Benzoylessigester, Malonsäuredimethylester, Äpfelsäureester; und Ester anorganischer Säuren: Salpetersäureäthylester, symm. Schwefligsäuredi-

äthylester, asymm. Schwefligsäurediäthylester, Schwefelsäuredimethylester, Schwefelsäurediäthylester, Borsäuretrimethylester;

7. Säureamide und Amine: Formamid; Phenylhydrazin, Chinolin;

8. Nitrile: Acetonitril, Propionitril, Benzonitril, Benzylcyanid; Glykolsäurenitril, Milchsäurenitril; Bernsteinsäurenitril;

9. Rhodanide: Methylrhodanid, Äthylrhodanid;

10. Senföle: Methylsenföl, Äthylsenföl (Phenylsenföl);

10a. Methylsulfid; Merkaptan;

11. Nitroverbindungen: Nitromethan; Nitrobenzol; — Tetranitromethan.

12. Nitrosodimethylin;

12a. Äthylaldoxim;

13. Ketone: Aceton, Acetylaceton;

14. Epichlorhydrin. —.

Die Methode der Messungen war die bestbewährte Kohlrausch-Ostwaldsche mit der Wheatstoneschen Brückenanordnung und dem Telephon. Die Widerstandsgefässe besassen eine Form und Grösse, wie sie wiederholt von mir benutzt worden ist[1]); trotzdem die Leitfähigkeitswerte ein sehr grosses Intervall umfassten, d. h. von einigen wenigen Einheiten bis zu mehrern Hunderten Einheiten sich erstreckten, erwiesen sich jene Widerstandsapparate als vollkommen ausreichend und genügend scharfe Minima liefernd. Die Platinelektroden waren teils (mit H_2PtCl_6) platiniert, teils unplatiniert, die letztern wurden vornehmlich angewandt bei stark verdünnten Lösungen, sowie bei Solvenzien, die eine geringe Stabilität zeigten (z. B. Aldehyde), während die konzentrierten Lösungen nur in Gefässen mit platinierten Elektroden gemessen wurden. Die Gefässe besassen — statt des frühern seitlichen Stutzens — einen senkrechten, mit gut schliessendem Glasstopfen versehenen Stutzen; diese Änderung war notwendig, um die erforderlichen Verdünnungen bequemer und im Widerstandsapparat selbst vorzunehmen. Die Ausgangslösung wurde (bei 25°) im Thermostaten mit Hilfe geeichter Pyknometerfläschchen hergestellt, — die weitern Verdünnungen wurden nun durch zwei ausgewogene Pipetten (die eine als „Aufnahme-", die andere als „Ausflusspipette" geeicht) bewerkstelligt[2]); zur Kontrolle wurden die gewünschten höhern Verdünnungen auch direkt, ausserhalb des Widerstandsgefässes, bereitet. Für die Wahl der Verdünnungsgebiete waren diverse Erwägungen massgebend: 1. die Kostspielig-

[1]) P. Walden, Diese Zeitschr. **46**, 131 (1903).

[2]) Vergl. Ostwald-Luther, Physiko-chemische Messungen 413, 407 (1902).

keit vieler Lösungsmittel und die Schwierigkeit der Herstellung von grössern Quantitäten möglichst gereinigter (wenig leitender) Solvenzien schrieben von vornherein eine gewisse Ökonomie vor, bzw. bedingten eine Beschränkung in dem zu untersuchenden Konzentrationsintervall, 2. die gesteckte Aufgabe — Ermittlung des Dissociationsgrades — erforderte aber eine elektrolytische Messung der weitgehend verdünnten Lösungen, um dem Grenzwert der Leitfähigkeit praktisch nahe zu kommen. Daher beziehen sich die meisten Angaben meiner Untersuchungen auf Verdünnungen von 100, bzw. 200 Litern aufwärts bis zu 2000, bzw. 4000—8000 Litern. Für eine richtige Beurteilung der Dissociationsverhältnisse in den verschiedenen ionisierenden Medien, namentlich im Zusammenhang mit dem Lösungsvermögen derselben, erschien es wünschenswert, auch die Messungen des Leitvermögens den maximalen Konzentrationen anzupassen, — und so finden sich für mehrere Solvenzien neben den maximalen Verdünnungen auch die maximalen Konzentrationen, d. h. die gesättigten Lösungen abgehandelt; die Leitfähigkeits- und Dissociationsverhältnisse umfassen demnach das ganze bei der Versuchstemperatur zulässige Konzentrationsgebiet.

Die Leitfähigkeitswerte sind in reziproken Ohms ausgedrückt. Zur Ermittlung der Kapazität der Widerstandsapparate diente $^1/_{50}$-norm. wässerige Chlorkaliumlösung, für deren spezifische Leitfähigkeit bei 25° der Wert $\varkappa_{25} = 0{\cdot}002768$ angenommen wurde[1]); die molekulare Leitfähigkeit dieser Lösung beträgt demnach $\Lambda = \varkappa_{25} \times 50 \times 10^3 = 138{\cdot}40$, wobei die Verdünnung $v = 50$ Liter mit 1000 zu multiplizieren ist, um auf die neuen Einheiten der molekularen (äquivalenten) Leitfähigkeit zu kommen.

Da die reinen Lösungsmittel je nach ihrer Individualität oft eine messbare, bzw. recht beträchtliche Eigenleitfähigkeit aufweisen, so musste bei der Berechnung der Leitfähigkeit des gelösten Elektrolyten dieser Umstand beachtet werden. Unter der im allgemeinen berechtigten Annahme, dass die direkt beobachtete Leitfähigkeit sich additiv zusammensetzt aus dem Leitvermögen des gelösten Salzes und dem Leitvermögen des schwach dissociierten Solvens, kann also das Leitvermögen des erstern ermittelt werden, wenn wir von der direkt gemessenen spezifischen Leitfähigkeit der betreffenden Lösung $\varkappa'$ die spezifische Leitfähigkeit des reinen Lösungsmittels $\varkappa$ in Abzug bringen: also das Leitvermögen des Salzes $= (\varkappa' - \varkappa)$; die molekulare (äquivalente) Leitfähigkeit ist alsdann $\Lambda_v = (\varkappa' - \varkappa).v.10^3$, wobei die molekulare Verdünnung

[1]) Kohlrausch-Holborn, Leitvermögen.

auf Kubikzentimeter bezogen wird, während v der Bequemlichkeit halber in Litern wiedergegeben ist. — Die in den nachstehenden Tabellen mitgeteilten Daten für die molekulare Leitfähigkeit sind unter Anbringung dieser Korrektion erhalten worden. Ich unterlasse jedoch nicht die Bemerkung, dass der eben skizzierte Berechnungsmodus praktisch nicht ganz einwandsfrei ist. Trotzdem der benutzte Elektrolyt ein einfaches binäres Neutralsalz ist, dessen Dissociationsprodukte, $N(C_2H_5)_4'$, und J' weder in der Qualität, noch in der Quantität durch die Selbstionisation des Lösungsmittels eine Veränderung erfahren sollten, ergab sich die allgemeine Tatsache, dass in grossen Verdünnungen die korrigierten Λ-Werte um so schneller abnehmen, je grösser die Eigenleitfähigkeit des Solvens ist; hat das Korrektionsglied $\varkappa$ einen erheblichen Wert, so kann schliesslich Λ_v bei fortschreitender Verdünnung eine Abnahme erfahren, es scheint demnach eine wechselseitige Beeinflussung zwischen den verschiedenartigen Ionen des Salzes und des Solvens stattzufinden. Für praktische Zwecke ergibt sich daher die Forderung, den Wert $\varkappa$ für die Leitfähigkeit des Lösungsmittels auf ein Minimum zu bringen, um bei Anwendung des additiven Prinzips die Λ-Werte des Salzes möglichst fehlerfrei zu berechnen.

Die im nachstehenden mitgeteilten Versuchsserien Λ_1, Λ_2, Λ_3 usw. sind vollständig unabhängig voneinander durchgeführt worden; meist liegen zwischen den einzelnen Serien viele Monate, oft Jahre, und sie beziehen sich auf verschiedene Präparate des Normalelektrolyten und des Lösungsmittels. Trotzdem ist die Übereinstimmung eine befriedigende.

Hinsichtlich der Grenzwerte der molekularen Leitfähigkeit Λ_∞ ist zu bemerken, dass ihre direkte Ermittlung durch die Untersuchung von äusserst verdünnten Lösungen an dem soeben dargelegten Umstand scheiterte: die Eigenleitfähigkeit der Lösungsmittel trat als störender Faktor in den Weg. Alsdann wurde die Ableitung der Λ_∞-Werte sowohl durch die graphische Extrapolation[1]), als auch durch Rechnung[2]) vorgenommen; hierbei führten beide Wege zu praktisch identischen Grössen.

Das benutzte Temperaturintervall bewegte sich zwischen 0° (schmelzendes Eis in einem doppelwandigen, durch Wolle isolierten Becher) und 25·0° (in einem grossen Ostwaldschen Thermostaten). Für die Versuchsserien bei 25° beziehen sich die Volumenangaben genau auf 25°; für die Serie bei 0° wurden die Konzentrationen auf die

[1]) Ostwald-Luther, Physiko-chemische Messungen 414 (1902).
[2]) Kohlrausch-Holborn, Leitvermögen 107 (1898).

letztere Temperatur eingestellt. In den Fällen aber, wo eine bei 25° hergestellte Lösung — durch Einsetzen in das Eisbad — auch bei 0° zur Leitfähigkeitsmessung benutzt wurde, waren Umrechnungen der Volumenangaben notwendig; hierzu dienten die für andere Zwecke bei 0 und 25° genau ermittelten spezifischen Gewichte aller reinen Lösungsmittel: da die gemessenen Lösungen aber stark verdünnt waren ($v = 100-3000$ Liter), so durfte man die spezifischen Gewichte der reinen Lösungsmittel direkt für die erforderlichen Umrechnungen einsetzen.

Aus den für 0 und 25° eruierten Leitfähigkeitswerten wurde nun der Temperaturkoeffizient der Leitfähigkeit berechnet; da $\varkappa_{25} = \varkappa_0(1 + c.25)$, so ist:

$$c = \frac{1}{\varkappa_0} \cdot \frac{\varkappa_{25} - \varkappa_0}{25}, \quad \text{oder} \quad c = \frac{\Lambda_v^{25} - \Lambda_v^0}{25 \,.\, \Lambda_v^0}.$$

Für mehrere Lösungsmittel erschien es auch wünschenswert, die Dielektrizitätskonstanten ε erstmalig zu ermitteln; solches geschah nach der Drudeschen Methode bei 20°[1]).

Es bedeuten demnach:

M = Mol.-Gew. = Gewicht eines Mols in Grammen;

v = Anzahl Liter, welche ein Mol [meist $N(C_2H_5)_4J = 257{\cdot}1$ g] gelöst enthalten, demnach ist $\varphi = 10^3.v$;

t = Versuchstemperatur in Celsiusgraden;

$\varkappa_0$ und $\varkappa_{25}$ = spezifische Leitfähigkeit des Lösungsmittels (in reziproken Ohms), bei $t = 0°$ und $t = 25°$;

$\varkappa_0'$ und $\varkappa_{25}'$ = spezifische Leitfähigkeit der Lösung (in reziproken Ohms), bei $t = 0°$, bzw. 25°;

$\Lambda_{v\ \text{unkorr.}}^t$ = molekulare Leitfähigkeit bei der Versuchstemperatur t und der Verdünnung v in Litern $= \varkappa_t'.10^3.v$, d. h. ohne Abzug der Eigenleitfähigkeit $\varkappa_t$ des Solvens;

$\Lambda_v^t = \Lambda_{v\ \text{korr.}}^t = (\varkappa_t' - \varkappa_t)v \times 10^3$ = molekulare Leitfähigkeit der Lösung mit Abzug der Leitfähigkeit $\varkappa_t$ des reinen Lösungsmittels;

Λ_1, Λ_2 usw. = korrigierte Leitfähigkeitswerte unabhängiger Versuchsreihen, die zeitlich meist um Jahre auseinanderliegen;

Λ_∞ = molekulare Leitfähigkeit bei unendlicher Verdünnung (Grenzwert);

$\alpha = \dfrac{\Lambda_v}{\Lambda_\infty}$ = Dissociationsgrad des gemessenen Elektrolyten;

---

[1]) Vergl. meine frühern Messungen: Diese Zeitschr. **46**, 173 (1903).

$K = \frac{\alpha^2}{(1-\alpha)v}$ = Ostwaldsche Dissociationskonstante;

c = Temperaturkoeffizient der elektrischen Leitfähigkeit für das Intervall 25—0°, demnach $\Lambda_v^t = \Lambda_v^0(1 + c\,t)$;

ε = Dielektrizitätskonstante (bei 20°).

I. Abschnitt. **Alkohole.**

Zur Prüfung gelangten Methylalkohol, Äthylalkohol und Glykol.

Tabelle 1. **Methylalkohol,** CH_3OH.

Der Methylalkohol „Kahlbaum" wurde nach vorheriger langdauernder Behandlung mit CaO fraktioniert destilliert und jedesmal sogleich zur Bereitung der Lösung und der sich anschliessenden Messung benutzt. Als Elektrolyt diente Tetraäthylammoniumjodid, $N(C_2H_5)_4J$; die Lösungen waren farblos.

Versuchsreihe I.

$t = 25°$	$v =$	64	128	256	512	1024
	$\Lambda_v^{25} =$	82·18	91·09	98·01	103·60	108·61
$t = 0°$	$\Lambda_v^0 =$	59·71	65·16	70·81	74·90	77·68
Temperaturkoeffizient	$c =$	0·0151	0·0159	0·0154	0·0154	0·0159

Versuchsreihe II. $\varkappa_{25} = 1{\cdot}016 \cdot 10^{-6}$.

$t = 25°$ $v =$	3	6	12	24	48	96	192	384
$\Lambda_{korr.} =$	47·57	55·98	64·75	73·91	83·97	90·42	98·60	104·0

Versuchsreihe III. $\varkappa_{25} = 1{\cdot}515 \cdot 10^{-6}$.

$t = 25°$ $v =$	3	6	12	24	48
$\Lambda_{korr.} =$	47·85	55·78	64·20	73·07	81·47

Versuchsreihe IV. $\varkappa_{25} = 0{\cdot}74 \cdot 10^{-6}$.

$t = 25°$ $v =$	100	200	400	800	1600	3200	∞
$\Lambda_{korr.} =$	90·30	97·46	103·2	107·5	110·4	113·0	
$\Lambda_\infty =$	124·0	125·2	123·9	121·6	123·4		124

Die vorstehend tabellierten Messungen sind zu verschiedenen Zeiten und mit verschiedenen Apparaten und Präparaten ausgeführt worden. Die Übereinstimmung untereinander kann als eine genügende bezeichnet werden. — Um so befremdender ist es, dass meine Daten keine Übereinstimmung ergeben mit den frühern Untersuchungen von Carrara[1]) und von Zelinsky und Krapiwin[2]).

[1]) Gazz. chim. **26, I, 154** (1896).

[2]) Diese Zeitschr. **21,** 42 (1896).

Zusammenstellung der Resultate

$v =$	3	6	12	24	48	64	100	128
$\Lambda_1 =$	—	—	—	—	—	—	—	91·09
$\Lambda_2 =$	47·57	55·98	64·75	73·91	82·97	(85·45)	(90·76)	(93·14)
$\Lambda_3 =$	47·85	55·78	64·20	73·07	81·47	—	—	—
$\Lambda_4 =$	—	—	—	—	—	—	(90·30)	(92·30)
im Mittel $\Lambda =$	47·71	55·88	64·48	73·49	82·22	83·8	90·5	92·2
$\alpha = \frac{\Lambda v}{124} =$	0·38	0·45	0·52	0·59	0·66	0·68	0·73	0·74
$K =$	0·078	—	—	0·035	—	—	0·020	—

Tabelle 2. **Äthylalkohol,** C_2H_5OH; $N(C_2H_5)_4J$ — farblose Lösungen.

Versuchsreihe I.

Die spez. Leitfähigkeit des Alkohols: $\varkappa_{25} = 0{\cdot}200.10^{-6}$, bzw. $\varkappa_0 = 0{\cdot}150.10^{-6}$.

$t = 25°$ $v =$	64	128	256	512	1024	2048	∞
$\varkappa' =$	$0{\cdot}4504.10^{-3}$	$0{\cdot}2663$	$0{\cdot}1531$	$0{\cdot}08496$	$0{\cdot}04570$	$0{\cdot}02415.10^{-3}$	
$\varkappa - \varkappa =$	$0{\cdot}4502.10^{-3}$	$0{\cdot}2661$	$0{\cdot}1529$	$0{\cdot}08476$	$0{\cdot}04550$	$0{\cdot}02395.10^{-3}$	
$\Lambda_v = \varkappa'.v =$	$28{\cdot}83.10^{-3}$	34·09	39·19	43·50	46·80	$49{\cdot}46.10^{-3}$	
$t = 25°$							
$\Lambda_{korr.} = (\varkappa' - \varkappa).v =$	$28{\cdot}81.10^{-3}$	34·06	39·14	43·39	46·59	$49{\cdot}05.10^{-3}$	
$\Lambda_\infty =$		—	58·6	59·7	58·9	58·5	**59**
$t = 0°$ $\Lambda_{korr.} =$	—	—	—	—	—	31·00	**37**

Temperaturkoeffizient $c = \frac{49{\cdot}05 - 31{\cdot}00}{31{\cdot}00 \,.\, 25°} = 0{\cdot}0232.$

Versuchsreihe II. $\varkappa_{25} = 0{\cdot}61.10^{-6}$.

$v =$	64	128	256	512	1024	∞
$t = 25°$ $\Lambda_{korr.} =$	28·90	33·61	38·60	42·81	46·60	59
$t = 0°$ $\Lambda_{korr.} =$	18·36	21·52	24·70	—	29·75	37
Temperaturkoeff. $c =$	0·0230	0·0224	0·0225	—	0·0227	0·0238

Temperaturkoeffizient c im Mittel: 0·0226.

Versuchsreihe III. $\varkappa_{25} = 0{\cdot}91.10^{-6}$.

$t = 25°$ $v =$	128	640	3200	16000	80000
$\Lambda^{25}_{korr.} =$	33·80	43·62	49·41	(49·30)	(49·10)

Versuchsreihe IV. $\varkappa_{25} = 0{\cdot}37.10^{-6}$.

$t = 25°$ $v =$	30	60	120	240
$\Lambda^{25}_{korr.} =$	24·44	28·86	33·74	39·20

Versuchsreihe V. $\varkappa_{25} = 0{\cdot}103.10^{-6}$.

$t = 25°$ $v =$	30	60	120	240	480	960
$\Lambda^{25}_{korr.} =$	24·53	28·84	33·85	38·70	43·12	46·64

für $N(C_2H_5)_4J$ in Methylalkohol bei 25°.

200	256	400	512	800	1024	1600	3200	∞
—	98·01	—	103·60	—	108·61	—	—	
(98·46)	(100·4)	—	—	—	—	—	—	
=	—	—	—	—	—	—	—	
97·46	(98·2)	103·2	104·4	107·5	(108·3)	110·4	113·0	
98·1	99·3	103·2	104·0	107·5	108·5	110·4	123·0	124
0·79	0·80	0·83	0·84	0·87	0·88	0·89	0·91	1·00
0·015	—	0·010	—	—	0·006	—	0·003	—

Zusammenstellung der Resultate für $N(C_2H_5)_4J$ in Äthylalkohol bei 25°.

v =	30	64	128	256	512	1024	2048	∞
Λ_1 =	—	28·81	34·06	39·14	43·39	46·59	49·05	
Λ_2 =	—	28·90	33·61	38·60	42·81	46·60	—	
Λ_3 =	—	—	33·80	—	—	—	—	
Λ_4 =	24·44	28·89	34·47	—	—	—	—	
Λ_5 =	24·53	28·87	34·50	38·96	43·35	—	—	
im Mittel: Λ =	24·49	28·87	34·08	38·90	43·18	46·60	49·05	
Λ_∞ =			57·4	59·6	59·7	58·5		60
$\alpha = \frac{\Lambda}{\Lambda_\infty} = \frac{\Lambda}{60}$ =	0·41	0·48	0·57	0·65	0·72	0·78	0·82	
K =	0·0098	0·0073	0·0062	0·0050	0·0039	0·0029	0·0020	1·00

Jodkalium, KJ, in Äthylalkohol; — farblose Lösung.

$t = 25°$. $\varkappa = 0{\cdot}452 . 10^{-6}$.

v =	64	128	256	512	1024	2048	∞
$\Lambda_{korr.}$ =	30·44	34·94	38·19	41·30	43·49	45·44	
Λ_∞ =	—	51	53·3	52·0	53·0		53
α =	0·574	0·66	0·72	0·78	0·82	0·86	1·00
K =	0·0121	0·0101	0·0072	0·0054	0·0036	0·0026	—

Diese Zahlen für Jodkalium zeigen im ganzen eine befriedigende Übereinstimmung mit den von Jones und Lindsay[1]) inzwischen veröffentlichten Messungen.

Tabelle 3. **Glykol,** $\begin{matrix} CH_2OH \\ | \\ CH_2OH \end{matrix}$, als Ionisierungsmittel für $N(C_2H_5)_4J$.

Die Lösung ist farblos.

Versuchsreihe I. Die spezifische Leitfähigkeit betrug:

$\varkappa_{25} = 0{\cdot}587 . 10^{-6}$, bzw. $\varkappa_0 = 0{\cdot}237 . 10^{-6}$, hieraus $c = 0{\cdot}060$.

	v =	100	200	400	800	1600	∞
$t = 25°$	$\Lambda_{korr.}$ =	6·00	6·45	6·85	7·27	7·62	
	Λ_∞ =	8·2	8·5	8·7	8·9		(8·6)
$t = 0°$	$\Lambda_{korr.}$ =	1·81	—	—	—	2·24	(2·5)
Temperaturkoeff. c_{0-25} =		0·092	—	—	—	0·096	0·098

[1]) Amer. Chem. Journ. **28**, 341 (1902).

Versuchsreihe II. $\varkappa_{25} = 0{\cdot}318 . 10^{-6}$. $t = 25°$.

v =	4	8	16	32	64	128	256	512
$\Lambda_{korr.}$ =	4·25	4·63	4·93	5·48	5·87	6·18	6·47	6·74

Versuchsreihe III. $\varkappa_{25} = 0{\cdot}303 . 10^{-6}$. $t = 25°$.

v =	4	8	16	32	64	128	256	512
$\Lambda_{korr.}$ =	4·27	4·60	4·93	5·46	5·85	6·15	6·40	6·68

Zusammenstellung der Resultate für $N(C_2H_5)_4J$ bei 25°.

v =	4	8	16	32	64	128	256	512	1024	∞
Λ_1 =	—	—	—	—	—	6·13	6·56	6·95	7·15	
Λ_2 =	4·25	4·63	4·93	5·48	5·87	6·18	6·47	6·74	—	
Λ_3 =	4·27	4·60	4·93	5·46	5·85	6·15	6·40	6·68	—	
im Mittel Λ =	4·26	4·62	4·93	5·47	5·86	6·15	6·48	6·79	(7·15)	
Λ_∞ =		—	—	—	7·5	7·3	8·4	8·0	8·5	8·0
α =	0·53	0·58	0·62	0·68	0·73	0·77	0·81	0·85	0·89	1·00

Für das Glykol als Ionisierungsmittel ergibt sich, dass die Leitfähigkeitswerte Λ auffallend gering sind, namentlich bei 0°; hieraus darf aber keinesfalls der Schluss gezogen werden, dass der Elektrolyt sehr wenig dissociiert wäre: die dissociierende Kraft dieses Mediums kommt der des Methylalkohols gleich. Ferner fällt die ungewöhnliche Grösse des Temperaturkoeffizienten der Leitfähigkeit auf: $c = 0{\cdot}092—0{\cdot}096$. Praktisch könnte man diesen Umstand zu genauen Temperaturmessungen verwerten, da ja eine solche Salzlösung hinsichtlich ihrer Λ-Werte, bzw. der spezifischen Leitfähigkeit, ein sehr empfindliches Thermometer repräsentiert.

Für die Dielektrizitätskonstante des reinen Glykols scheinen keine Daten vorzuliegen; infolgedessen wurde dieselbe von mir bestimmt, um einen vollständigern Vergleich mit den andern Solvenzien durchführen zu können:

Für ein Glykol, wie es den tabellierten Leitfähigkeitsmessungen zugrunde gelegt wurde, ergab sich die Dielektrizitätskonstante $\varepsilon_{20} = 34{\cdot}5$.

Diese Konstante kommt ihrer Grösse nach der für Methylalkohol gefundenen nahe: $\varepsilon = 34{\cdot}8$ (Landolt und Jahn), 33·2 (Drude), bzw. 32·7 (Tereschin).

Glykol $\begin{matrix} CH_2OH \\ | \\ CH_2OH \end{matrix}$ steht zu Äthylalkohol $\begin{matrix} CH_2OH \\ | \\ CH_2.H \end{matrix}$ in nächster Beziehung und kann aus dem letztern durch Ersatz des Wasserstoffatoms mittels Hydroxyl abgeleitet werden. Es ist nun bemerkenswert, einen wie bedeutenden Einfluss die Einführung einer neuen Hydroxylgruppe auf die Wanderungsgeschwindigkeit eines gegebenen Elektrolyten aus-

übt: $N(C_2H_5)_4J$ besitzt für $\begin{matrix}CH_2OH\\|\\CH_2.H\end{matrix}$ den Wert $\Lambda_\infty^{25} = 60$, für $\begin{matrix}CH_2OH\\|\\CH_2.OH\end{matrix}$ aber bloss $\Lambda_\infty^{25} = 8{\cdot}0$; umgekehrt verhält sich der Temperaturkoeffizient, welcher von $c = 0{\cdot}0226$ auf $0{\cdot}096$ ansteigt. Hieraus kann man folgern, dass bei dem Körperpaar Wasser → Wasserstoffsuperoxyd $\left(O<\begin{matrix}H\\H\end{matrix} \rightarrow O<\begin{matrix}OH\\H\end{matrix}\right)$ analoge Beziehungen obwalten werden: der letztere Körper wird ein besserer Ionisator sein als Wasser, die Leitfähigkeitswerte der in Wasserstoffsuperoxyd gelösten Salze werden kleiner sein als in wässeriger Lösung, während der Temperaturkoeffizient der Leitfähigkeit dem in Wasser erheblich überlegen sein wird.

Die folgende Tabelle soll uns einen Einblick gewähren in die Wechselbeziehungen, welche zwischen den verschiedenen physikalischen Eigenschaften und der dissociierenden Kraft der drei Solvenzien obwalten.

Lösungsmittel	Dissociationsgrad von $N(C_2H_5)_4J$ bei $v =$				Dielektrizitätskonstante	Grenzwert
	32 Liter	512	1024	2048	ε_{20}	Λ_∞^{25}
Wasser, *HOH*	83%	95%	98%	99%	81·7	
Methylalkohol, CH_3OH	62	84	88	90	32·5 (34·8)	124
Äthylalkohol, C_2H_5OH	42	72	78	82	21·7 (27·4)	60
Äthylenglykol, $CH_2OH.CH_2OH$	68	85	89	—	34·5	8·0

Lösungsmittel	Associationsfaktor nach der Methode von						Nach *Troutons* Regel statt $20{\cdot}65 = C$
	Ramsay und *Shields*[1])	Korrig. von *Traube*[2])	*Traube*[3])	*Longin*[4])	*Vaubel*[5])	*Kannonikoff*[6])	
Wasser, *HOH*	3·81—3·44	1·79	3·06	4·6	4·4	mono- + bimol.	25·9
Methylalkohol, CH_3OH	3·43	2·52	1·79	3·1	3·3	mono- + bimol.	24·9
Äthylalkohol, C_2H_5OH	2·74	1·80	1·67	2·1	2·74	monomolekular	26·4
Äthylenglykol, $CH_2OH.CH_2OH$	2·92	2·05	1·88	1·7	—	—	25·4

[1]) Diese Zeitschr. **12,** 468 (1893). [2]) Ber. d. d. chem. Ges. **30,** 274 (1897).
[3]) Loc. cit. [4]) Journ. Chim. Phys. **1,** 294 (1903).
[5]) Journ. f. prakt. Chemie **69,** 141 (1904).
[6]) Journ. der russ. physik.-chem. Gesellsch. **33,** 61 ff. (1901).

Die Zusammenstellung enthält zugleich auch das Lösungsmittel Wasser als den ersten Repräsentanten der homologen Alkoholreihe; Methyl- und Äthylalkohol vermögen das Salz $N(C_2H_5)_4J$ weitgehend in die Ionen zu spalten; hierbei zeigt sich jedoch, dass der erreichte Dissociationsgrad dem in Wasser ermittelten nachsteht: die Unterschiede werden um so grösser, je weiter wir in der homologen Reihe aufsteigen. Dabei zeigen die α-Werte in den beiden Alkoholen für die fortschreitenden Verdünnungen einen anders gearteten Gang; die Zunahmen der Dissociationsgrade zwischen $v = 32 - 1024$ sind um so geringer, je näher der Alkohol dem Wasser als ersten Repräsentanten steht; so beträgt

für Wasser: $\alpha_{1024} - \alpha_{32}$	= 15
„ Methylalkohol	= 26
„ Äthylalkohol	= 36

Diese grossen Differenzen in den Zunahmen werden bedingt durch das Zurückbleiben der α-Werte bei den Anfangsverdünnungen, während bei $v = 1024$ die Differenzen in den Dissociationswerten sich schon bedeutend vermindert haben, — die α-Werte wachsen von Verdünnung zu Verdünnung um so schneller, je weiter wir uns vom Wasser entfernen. Wollten wir nun solche Lösungen dieser drei Solvenzien herstellen, welche gleiche Zustände des gelösten Elektrolyten repräsentieren, deren Dissociationsverhältnisse als praktisch identisch und daher direkt korrespondierend sind, so müssen wir z. B. folgende Konzentrationsniveaus wählen:

für Wasser:	$v =$ 16 (32):	$\alpha =$ 77% (83%),
„ Methylalkohol:	$v =$ 170 (400):	$\alpha =$ 77% (83%),
„ Äthylalkohol:	$v =$ 1024 (2048):	$\alpha =$ 78% (82%).

Ferner zeigt sich, dass sowohl die Zahlen für das Leitvermögen, als auch die Grenzwerte Λ_∞ in der homologen Reihe Methylalkohol → Äthylalkohol usw. um so kleiner sind, je mehr wir uns vom ersten Glied entfernen. Alsdann lässt sich noch konstatieren, dass den Dissociationswerten parallel auch die Dielektrizitätskonstanten der verschiedenen Solvenzien ab-, bzw. zunehmen, und zwar weist — bei der gleichen Konzentration und Temperatur — das Lösungsmittel mit der grössern Dissociation auch den grössern Wert für die Dielektrizitätskonstante ε auf, und bei gleichen ε-Werten sind auch (nahezu) gleiche Dissociationsgrade zu verzeichnen. Die Associationsfaktoren dagegen lassen keine Rückschlüsse auf die dissociierende Kraft, bzw. die Dissociationsverhältnisse der Solvenzien zu; weder stimmen die nach den verschiedenen Methoden gewonnenen Daten untereinander, noch

lassen die nach ein und derselben Methode ermittelten Associationsangaben einen augenscheinlichen Zusammenhang mit der Dissociation konstruieren.

Schliesslich sei noch hervorgehoben, dass die Gesamtheit der dissociatorischen Eigenschaften des Glykols zu dem Schlusse berechtigt, dass — wie aus dem Verhalten des Wassers und der Alkohole sich ergibt — die Hydroxylgruppe $\nwarrow OH$ ein hervorragender Träger der dissociierenden Kraft ist, und ihre Einführung in einen hydroxylhaltigen Körper eine Steigerung dieser Kraft bewirkt, bzw. dass bei gleichzeitiger Anwesenheit von mehrern Hydroxylgruppen in einem Solvens eine Aneinanderlagerung (Superposition) der dissociierenden Kräfte dieser Gruppen stattfindet.

II. Abschnitt. **Aldehyde.**

Tabelle 4. **Acetaldehyd,** CH_3COH.

Die Dielektrizitätskonstante des Acetaldehyds ($\varkappa_0 = 0{\cdot}17.10^{-5}$) wurde aufs neue ermittelt und ergab den Wert $\varepsilon = 21{\cdot}2$. Von Drude war $\varepsilon = 21{\cdot}1$, von Thwing $\varepsilon = 18{\cdot}6$ gefunden worden.

$N(C_2H_5)_4J$.

Versuchsreihe I. Spezifische Leitfähigkeit des Acetaldehyds: $\varkappa_0 = 0{\cdot}296.10^{-5}$.

$t = 0°$. v =	100	500	1000	2000	4000
$\Lambda_{korr.}$ =	122·0	148·0	151·1	154·3	158·4

Versuchsreihe II. $\varkappa_0 = 0{\cdot}155.10^{-5}$, bzw. $\varkappa_{15} = 0{\cdot}167.10^{-5}$, daraus $c = 0{\cdot}0051$.

	v =	100	500	1000
$t = 0°$.	$\Lambda_{korr.}$ =	124·6	147·9	152·2
$t = 15°$.	$\Lambda_{korr.}$ =	140·0	163·6	167·6
Temperaturkoeff.	c_{0-15} =	0·0082	0·0071	0·0068

Versuchsreihe II. $\varkappa_0 = 0{\cdot}89.10^{-5}$.

$t = 0°$ v =	1000	2000
$\Lambda_{korr.}$ =	150·3	154·8

Zusammenstellung der Resultate für $N(C_2H_5)_4J$ in Acetaldehyd bei 0°.

v =	100	500	1000	2000	4000	∞
Λ_1 =	122·0	148·0	151·1	154·3	158·4	—
Λ_2 =	124·6	147·9	152·2	—	—	—
Λ_3 =	—	—	150·3	—	—	—
im Mittel Λ =	123·3	148·0	151·2	154·5	158·4	
Λ_∞ =	183	164	170	174		ca. 180
α =	0·68	0·82	0·84	0·86	0·88	1·00

Die Untersuchung der aldehydischen Salzlösungen ist mit grossen Schwierigkeiten verknüpft, welche die Resultate erheblich beeinflussen.

Die gemessenen Lösungen wurden einzeln dargestellt, da die Flüchtigkeit des Aldehyds eine Verdünnung in gewöhnlicher Weise nicht zuliess; aus demselben Grunde musste bei niedrigen Temperaturen gearbeitet werden. Es ergab sich eine Reihe von Anomalien, welche zweifelsohne auf die geringe Beständigkeit, bzw. die grosse Reaktionsfähigkeit des Aldehyds zurückgeführt werden müssen: trotzdem die Elektroden unplatiniert waren, zeigte sich zuweilen eine Abnahme der Leitfähigkeit beim Verweilen der Lösung im Widerstandsgefäss für die Dauer von einigen Minuten; die bei 0° hergestellte Lösung war intensiv gelb gefärbt, diese Färbung verschwand aber beim Stehenlassen der Lösung in der Kälte, um beim Zugiessen der andern farblosen Lösungen wiederum aufzutreten und nach einiger Zeit wieder zu verschwinden. Dieser augenscheinliche chemische Prozess veränderte aber nicht merklich die Grösse des Leitvermögens. Die oben gegebenen Zahlen stellen nur eine Auswahl unter den zahlreichen Messungen dar, welche zur Klärung der hier obwaltenden Verhältnisse wiederholt und mit verschiedenen Präparaten durchgeführt wurden. —

Die erwähnten Anomalien bei der Verdünnung und während der Versuchsdauer seien noch durch einige andere Salztypen illustriert.

$^1/_2 CoBr_2$, wasserfrei; blaue Lösung. $t = 0°$.

v =	32	82	176	377
$\Lambda_{korr.}$ =	18·7	15·1	7·06	2·73

$^1/_2 CoJ_2$, wasserfrei; grüne Lösung. $t = 0°$.

v =	163	326	489
$\Lambda_{korr.}$ =	24·9	5·99 (nach 23 Min. gefallen auf 1·90)	
$\Lambda_{korr.}$ =	—	—	1·84 (nach 10 Min. = 1·82, nach 15 Stdn. trübe $\Lambda = 6·8$!).

KJ, gelbe Lösung. $t = 0°$.

I. Lösung: v = 250, Λ = 153·0, nach 15 Min. = 151·8
II. Lösung: v = 500, Λ = 175·8
III. Lösung: v = 1000, Λ = 150·0, nach 18 Min. = 155·0

Ein ähnliches Phänomen zeigten auch zuweilen gleichkonzentrierte Lösungen von $N(C_2H_5)_4J$.

RbJ, gelbe Lösung. $t = 0°$.

I. v = 250, Λ = 147·0; verdünnt auf v = 500, Λ = 146·4
II. v = 500, Λ = 148·2; verdünnt auf v = 1000, Λ = 120·0
III. v = 1000, Λ = 117·7; die Lösung war intensiv gelb, entfärbte sich aber im Eisbade.

Binäre Salze (Jodide) geben daher in Acetaldehyd sehr gute Stromleitung; ebenso sind ternäre Salze elektrolytisch dissociiert. Säuren sind aber sehr schlechte Stromleiter, — zur Prüfung wurde Tribrom-

essigsäure, CBr_3COOH, untersucht; dieselbe löst sich in Acetaldehyd unter erheblicher Wärmeentbindung: $t = 0$, $v = 19$, $\Lambda = 0{\cdot}00385$.

Zuweilen tritt die Veränderung des Acetaldehyds in der Lösung auch dadurch zutage, dass eine Polymerisation stattfindet, und Metaldehyd kristallinisch sich ausscheidet; solches wurde beim Lösen der Tribromessigsäure, sowie des Quecksilberjodids beobachtet.

In dem Aldehyd als ersten Typus der aldehydischen Lösungs- und Ionisierungsmittel treten daher ganz eigenartige Erscheinungen auf. Erstens kommt dem Solvens an sich eine grosse Reaktionsfähigkeit zu; dieselbe führt zu Reaktionen zwischen den gleichartigen Aldehydmolekeln und bewirkt schliesslich eine Umgruppierung der Atome, eine andere Betätigung der Valenzen: es treten die polymeren Aldehyde — Paraldehyd und Metaldehyd — auf. Diese chemischen Reaktionen zwischen den Molekeln des einfachen Acetaldehyds finden mit grosser Leichtigkeit statt, schon nach kurzem Stehenlassen des frisch destillierten Präparats lässt sich oft eine Veränderung der Eigenleitfähigkeit und der innern Reibung konstatieren. Hierbei scheint es noch Zwischenformen zwischen dem labilen Acetaldehyd und den stabilen Modifikationen Paraldehyd und Metaldehyd zu geben, da man durch eine neue Destillation wiederum zum Acetaldehyd mit seinen anfänglichen physikalischen Eigenschaften gelangt.

Infolge des Vorhandenseins der Gruppierung $\overset{\nwarrow}{C}\!\!\begin{matrix}O\\ \diagdown\\ H\end{matrix}$ mit dem mehrwertigen Sauerstoff finden — zweitens — Reaktionen statt zwischen den Aldehydmolekeln und den Molekeln des gelösten Stoffes (Elektrolyts). Neben greifbaren kristallinischen Additionsprodukten bilden sich auch weniger beständige oder nicht isolierbare Molekularverbindungen, deren Existenz in Lösung indessen durch physikochemische Messungen dargetan werden kann[1]). Die Mengenverhältnisse und die Zusammensetzung solcher Produkte verschieben sich mit der Konzentration, Temperatur und Zeit, und die Lösung stellt daher je nach der Verdünnung usw. ein variables Gemisch verschiedener Elektrolyte dar. Drittens ist aber auch die Leichtigkeit zu tiefergehenden chemischen Wechselwirkungen bekannt: aldehydische Lösungen z. B. von Metallsalzen erleiden ja durch Wärme- und Zeitwirkung einschneidende chemische Veränderungen — und anstatt des ursprünglichen Elektrolyts resultieren ganz neue Systeme von Stromleitern. Wenn wir uns gegenwärtig halten, dass der reine Acetaldehyd recht erheblich den

[1]) Vergl. auch meine erste Abhandlung: Diese Zeitschr. **46**, 136 (1903), sowie Sackur, Ber. d. d. chem. Ges. **35**, 1248 (1902).

elektrischen Strom leitet, also als in Ionen zerfallen angesehen werden kann [Walden][1]), so liegt die Möglichkeit vor, dass diese Ionen des Acetaldehyds ihrerseits mit den Ionen des gelösten Salzes in Reaktion treten: auch die Ionen des Wassers, bzw. des Alkohols vermögen mit den Salzionen zu reagieren, um bei Steigerung der Massen der erstern allmählich zu neuen Verbindungen in der Lösung zu führen, — wir sprechen alsdann von der Hydrolyse und Alkolyse. Ähnliche Verhältnisse dürfen auch für Aldehydlösungen angenommen werden. Acetaldehyd erfährt die isomere Umlagerung von:

$$CH_3C\begin{matrix}O\\H\end{matrix} \text{ in } CH_2:C\begin{matrix}OH\\H\end{matrix},$$

und dieses Isomere, das in reinem Aldehyd bereits vorhanden zu sein scheint, kann nun wegen des amphoteren Charakters der Aldehyde folgende Ionen bilden:

$$CH_2:C\begin{matrix}OH\\H\end{matrix} \rightleftarrows \left[CH_2:C\begin{matrix}\searrow\\OH\end{matrix}\right]' + H^{\cdot} \rightleftarrows \left[CH_2:C\begin{matrix}O^{\nearrow}\\H\end{matrix}\right]^{\cdot} + H^{\cdot},$$

$$\text{resp.} \rightleftarrows \left[CH_2:C\begin{matrix}\nearrow\\H\end{matrix}\right]^{\cdot} + OH'.$$

Je nach der Natur des gelösten Elektrolyts kann alsdann die eine oder die andere Art der Aldehydionen in den Vordergrund treten und mit den Salzionen eine Reaktion eingehen. Wir sind daher berechtigt, auch von einer Aldolyse in unsern Lösungen zu reden, insbesondere wenn wir jene Anomalien, den oft periodischen Gang der Leitfähigkeitswerte ins Auge fassen.

An einigen Salztypen beobachten wir den nahezu normalen Verlauf der Λ-Werte; der Lösungsvorgang von Verdünnung zu Verdünnung führt sofort zum Gleichgewicht und zu einer regelmässigen Zunahme der Werte für das molekulare Leitvermögen [z. B. $N(C_2H_5)_4J$].

Wiederum für andere Elektrolyte tritt ein anomaler Gang des Leitvermögens auf: 1. statt der Zunahme der Λ-Werte mit aufsteigender Verdünnung zeigt sich ein regelmässiger Abfall der molekularen Leitfähigkeit[2]) (z. B. $CoBr_2$); 2. als ein neuer Faktor neben der Konzentration tritt noch die Zeitwirkung hinzu, indem für gewisse Elektrolyte nach einiger Zeit die Λ-Werte von dem Minimum ein Ansteigen zeigen (z. B. CoJ_2); 3. neben dem Durchgang durch ein Minimum der molekularen Leitfähigkeit lässt sich auch die Umkehrung

[1]) Siehe Anmerkg. vorige Seite.

[2]) Das Gleiche gilt auch für HCl in Acetaldehyd: Coffetti, Gazz. chim. 33, I, 63 (1903).

des Phänomens, ein Durchgang durch ein Maximum konstatieren (z. B. *KJ*, auch *RbJ*); 4. ausserdem tritt noch die Zwischenform, die Konstanz der Λ-Werte mit der Verdünnung mehr oder weniger deutlich auf[1]) (z. B. *RbJ* für gewisse Konzentrationsgebiete).

Je nach der Natur des gelösten Elektrolyten ergibt sich eine Mannigfaltigkeit der Phänomene, die durch eine Verschiedenheit in der Art und Geschwindigkeit der Reaktionen zwischen dem gelösten Stoff und dem Solvens bedingt ist, — zudem kann der erstere noch als Katalysator wirken und die Kondensation der einfachen Aldehydmolekeln wesentlich beschleunigen (z. B. Tribromessigsäure, HgJ_2). — Die geschilderten Erscheinungen sind keineswegs auf die Lösungen in Acetaldehyd beschränkt; wir finden sie im allgemeinen auch bei den andern Fettaldehyden wieder, z. B. beim Propionaldehyd (Tabelle 5), Valeraldehyd (Tabelle 6) und auch Benzaldehyd (Tabelle 8) weist ternären und quaternären Salzen gegenüber analoge Abweichungen auf.

Wenn dieses abnorme Verhalten der aldehydischen Salzlösungen für die Zwecke der vorliegenden Leitfähigkeitsmessungen und der Ermittlung des Dissociationsgrades überaus unbequem ist, so verdient dasselbe anderseits die grösste Beachtung, da diese Lösungen ein interessantes Material zu der Frage nach der Natur des Lösungsvorganges darbieten. In dem vorliegenden Falle kann die Lösung keine mechanische (physikalische) Mischung vorstellen: wir müssen die aldehydischen Lösungen in den Hauptzügen als komplizierte chemische Gleichgewichte betrachten und die Auflösung als einen chemischen Prozess, bei dem oft intensive Wärmeentwicklung und die Bildung neuer (stabiler) Körper sichtbar wird. Die chemische Natur dieser Lösungen bekundet sich auch dadurch, dass die Individualität des gelösten Stoffes, die Massenverhältnisse und die Zeit — also lauter charakteristische Faktoren für chemische Vorgänge — eine deutliche Rolle spielen und auf den Gang der Leitfähigkeitswerte modifizierend einwirken. Je tiefer die chemische Wechselwirkung zwischen den beiden Lösungsgenossen, bzw. ihren Ionen, um so grösser ist die Abweichung in dem normalen Verlauf des Leitvermögens für die verschiedenen Stoffe und Verdünnungen.

Der normale Gang der Leitfähigkeitswerte, d. h. die Zunahme derselben mit aufsteigender Verdünnung und die Erreichung eines maximalen Endwertes Λ_∞, wird am ehesten dann sich einstellen, wenn der Lösungsvorgang wesentlich ein physikalischer ist, — die mecha-

[1]) Vergl. auch meine Messungen an Jod in Acetaldehyd: Diese Zeitschr. **43**, 416 (1903).

nische und rasch herstellbare Mischung der Lösungskomponenten schliesst eine tiefgehende chemische Wechselwirkung aus, bzw. ist nur von der Bildung lockerer Additionsprodukte begleitet. Der abnorme Gang der Λ-Werte ist ursächlich mit chemischen Prozessen innerhalb der Lösung verknüpft. Hierbei ist es nun denkbar, dass, erstens, das Lösungsmittel allein eine chemische Veränderung erfährt, etwa durch intramolekulare Umlagerung (Isomerisation) oder intramolekulare Wechselwirkung (Polymerisation, Kondensation) oder durch beide Reaktionen zugleich, während der gelöste Stoff die Rolle eines Katalysators spielt, — parallel mit der Veränderung der chemischen Konstitution des Lösungsmittels vollzieht sich auch eine Modifikation seiner physikalischen Eigenschaften, z. B. der Oberflächenenergie und der Dielektrizitätskonstanten, und damit ändert sich auch die dissociierende Kraft des Solvens, indem sie etwa für die labilen Zwischenstufen zu-, sonst aber (Polymerisation) abnehmen kann; alsdann liegt die Möglichkeit vor, dass zweitens der gelöste Stoff, der gut leitende Elektrolyt allein eine chemische Umsetzung erfährt, indem durch Aldolyse komplexere Verbindungen oder weniger dissociierte und schlecht leitende Elektrolyte sich bilden: die Mengenverhältnisse und die Zeit treten als wichtige Faktoren hinzu, indem mit zunehmender Masse des Solvens jene aldolytischen Reaktionen graduell fortschreiten oder auf immer grössere Bruchteile des gelösten Salzes sich erstrecken; drittens können beide Lösungskomponenten gleichzeitig und in verschiedenem Grade jene chemischen Umänderungen erleiden. Verlaufen nun je nach der Natur des gelösten Stoffes die Reaktionen mit messbaren, endlichen Geschwindigkeiten, so sind neben den anomalen Erscheinungen bei fortschreitenden Verdünnungen auch die Anomalien der Leitfähigkeitswerte beim Stehenlassen der Lösungen einer Deutung zugänglich. Massenwirkung und Zeitwirkung je nach ihrer Intensität und in Abhängigkeit von der Natur des aufzulösenden Elektrolyts bedingen nun jene Mannigfaltigkeiten in dem Gang der Λ_v-Werte, wie sie oben dargelegt worden sind: sind die Konzentrationen des Elektrolyts relativ gross, so kann die normale Dissociation desselben die andern Wirkungen überkompensieren und daher den gewöhnlichen Gang der Λ_v-Werte ergeben, d. h. diese steigen zu einem Maximum an; wächst die Masse des Lösungsmittels, so treten in den Vordergrund die aldolytischen Zersetzungen des Elektrolyts, und die Λ_v-Werte fallen mit den Verdünnungen vom Maximum ab; von gewissen Verdünnungen an kann alsdann der neugebildete Elektrolyt als solcher vorwiegen und beim Leitvermögen den normalen Anstieg zum neuen Maximum ergeben: in der Gesamtheit

treffen wir also mit fortschreitenden Verdünnungen einen periodischen[1]) Verlauf der Λ_v-Werte. Noch einfacher ist der von der ersten Verdünnung ab wahrnehmbare Abfall der Leitfähigkeit zu deuten, während die für gewisse Konzentrationsgebiete geltende Konstanz der Λ_v-Werte durch die gleichzeitig einsetzende Veränderung beider Lösungsgenossen, bzw. durch die von der Konzentration abhängige Geschwindigkeit der aldolytischen Reaktionen gedeutet werden kann.

Tabelle 5. **Propionaldehyd,** $CH_3 . CH_2C\begin{matrix}O\\H\end{matrix}$.

Der Propionaldehyd als ionisierendes Lösungsmittel weist ähnliche Anomalien auf, wie der Acetaldehyd. Relativ stabil erwies sich in diesem Solvens das Salz Tetraäthylammoniumjodid, $N(C_2H_5)_4J$. Von demselben wurden drei Ausgangslösungen hergestellt, die getrennt verdünnt und gemessen wurden. Die Lösungen waren gelbbraun gefärbt; diese Färbung verschwindet aber schnell beim Stehen. Wird nun die farblose Lösung mit frischem Lösungsmittel verdünnt, so tritt wieder die Gelbfärbung auf, um nach etlichen Minuten abermals zu verschwinden. Eine parallele Änderung der Leitfähigkeit liess sich aber nicht nachweisen.

$t = 25°$. v =	50	100	200	400	800	∞
Lösung I. Λ_1 =	67·60	79·83	89·10	94·08	103·92	
Lösung II. Λ_2 =	—	—	88·90	94·08	103·9	
Lösung III. Λ_3 =	—	—	—	—	105·9	
im Mittel Λ =	67·60	79·83	89·00	94·08	104·6	145 (?)
(α =	0·47	0·55	0·61	0·65	0·72	1·00)

Die Lösung I ($v = 50$) wurde zwei Tage stehen lassen, um einen etwaigen Einfluss der Zeit zu verfolgen. Hierbei ergab sich eine Konstanz des Λ_1-Wertes:

$v = 50$	
$t = 25°$	$t = 0°$
$\Lambda_1 = 67·65$	$\Lambda_1 = 56·25$

Hieraus resultiert für $c = 0·0081$. Die in Abzug gebrachte spezifische Leitfähigkeit des Aldehyds betrug $\varkappa_{25} = 0·85 . 10^{-6}$.

Dass die Natur des Elektrolyten, bzw. seine Stabilität, auf den Gang der Λ-Werte einen wesentlichen Einfluss ausübt, soll durch das Beispiel des Chinolinmethyljodids, $C_9H_7N . CH_3J$, illustriert werden. Für dieses Salz liessen sich überhaupt keine eindeutigen Werte ermitteln, da die Zeit hier einen ganz enormen Wandel in den Leitfähigkeitsdaten, also in der Zusammensetzung der Lösung, bewirkt.

[1]) Vgl. Walden, Diese Zeitschr. **43**, 435. 442. 444. 454. 456. 458 (1903).

Versuchsreihe I. Die spezifische Leitfähigkeit des Propionaldehyds betrug:

$$\left.\begin{aligned} \varkappa_{25} &= 0{\cdot}100.10^{-5} \\ \varkappa_{0} &= 0{\cdot}150.10^{-5} \end{aligned}\right\} \; c = 0{\cdot}0107.$$

v =	100	200	400	800	1600	3200	6400
$t = 25°$. Λ =	57·35	64·16	65·16	60·39	57·76	58·24	62·65
$t = 0°$. Λ =	44·73	—	—	—	—	—	46·09
Temperaturkoeff. c =	0·0109	—	—	—	—	—	0·0140

Versuchsreihe II. $\varkappa_{25} = 0{\cdot}950.10^{-6}$, $\varkappa_{0} = 0{\cdot}698$, also $c = 0{\cdot}0144$.

Es wurden drei verschiedene Lösungen hergestellt und mit ihrer Hilfe drei Reihen von Messungen durchgeführt.

v =	50	100	200	400	800	1600	3200
$t = 25°$. Λ_1 =	43·52	54·36	64·68	75·16	—	—	—
Λ_2 =	—	—	64·68	75·11	78·53	76·51	—
Λ_3 =	—	—	—	—	67·12	76·51	*)
$t = 0°$. Λ_1 =	33·68	—	—	—	—	—	—
Temperaturkoeff. c =	0·0117						

*) Die gelbe Lösung verblieb 1 Stunde im Apparat; nach dem Entfärben betrug $\Lambda_{1600} = 46{\cdot}4$!

Versuchsreihe III.

Die Rolle des Zeitfaktors sollte nunmehr näher präzisiert werden. Hierbei wurde derart verfahren, dass, erstens, die aufeinanderfolgenden Verdünnungen und Leitfähigkeitsmessungen möglichst schnell durchgeführt, zweitens aber, dieselben Messungen nach Ablauf von 24 Stunden bewerkstelligt wurden.

A. Schnell gearbeitet:

	v =	200	400	800	1600	3200
$t = 25°$	Λ =	60·4	79·3	90·8	96·6	99·7

B. Nach 24 Stunden:

	v =	50	800	1600	3200
$t = 0°$	Λ =	41·00	17·76	40·06	55·33
Anfangswerte	Λ =	43·52	67·12	76·51	99·7

Durchweg treten periodische Schwankungen auf, indem die Λ-Werte mit der Konzentrationsänderung ein wiederholtes Ansteigen und Abfallen (vergl. namentlich Versuchsreihe I) aufweisen. Je länger die Wechselwirkung zwischen dem Solvens und gelösten Stoff angehalten hat, und je grösser die Masse des erstern ist, um so erheblicher dokumentiert sich der Abfall der Λ-Werte. Konzentrierte Lösungen (z. B. $v = 50$) sind relativ beständig.

Tabelle 6. **Isovaleraldehyd,** $(CH_3)_2CH.CH_2C\langle^{O}_{H}$.

$\varkappa_{25} = 0{\cdot}994.10^{-7}$, $\varkappa_0 = 0{\cdot}794.10^{-7}$, daraus $c = 0{\cdot}0101$.

Der Isovaleraldehyd besitzt Salzen gegenüber nur ein geringes Lösungsvermögen; so löst er auch Tetraäthylammoniumjodid, $N(C_2H_5)_4J$, nur sehr schwer. Die Ausgangslösung $v = 500$ Liter konnte nur nach langem Schütteln hergestellt werden; sie war braungelb gefärbt, — beim Stehen, Schütteln und besonders bei schwachem Erwärmen wurde sie jedoch farblos. Nachstehend sind die korrigierten Λ-Werte für $N(C_2H_5)_4J$ tabelliert:

	v =	500	1000	2000	4000	8000	16000
$t = 25°$.	Λ =	16·50	23·34	30·68	38·67	45·56	53·26
$t = 0°$.	Λ =	14·76	—	—	29·60	—	—
Temperaturkoeff.	c =	0·00472	—	—	0·0123	—	—

Die Ausgangslösung war entfärbt. Andere Λ-Werte erhält man, wenn von der gefärbten Lösung ausgegangen wird, zugleich äussert sich auch die Rolle der Zeit:

$v = 500$

$t = 25°$. $\Lambda_1 = 20{\cdot}09$ → 16·50 → 17·56
$t = 0°$. $\Lambda = 18{\cdot}16$ → 14·76

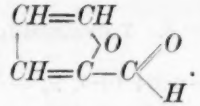
gelbe Lösung → nach schwachem Erwärmen schnell entfärbt → nach 1 Stunde Stehen (entfärbt)

Also wiederum erkennen wir pendelartige Bewegungen in dem Verlauf der Leitfähigkeitswerte mit der Zeit.

Dass die besprochenen Anomalien in erster Reihe nicht an den gelösten Elektrolyten, sondern an das lösende Medium geknüpft und durch dessen Labilität bedingt sein dürften, erhellt aus dem Verhalten des Kaliumjodids, KJ. Zum orientierenden Versuch diente eine durch längeres Erwärmen hergestellte Lösung dieses Salzes:

$t = 0°$.	v =	ca. 375	750	1500
	Λ =	1·48	1·87	2·58
$t = 25°$.	Λ =	—	—	2·55

Eine ohne Erwärmen bereitete Lösung (unbestimmter Konzentration) war gelbgefärbt, — sie gab auf der Brücke ein Tonminimum bei 51·5 cm, nach dem Entfärben (durch kurzes Erwärmen) stellte sich das Minimum bei 14·0 cm ein, also war die Leitfähigkeit auf ein Drittel zurückgegangen!

Tabelle 7. **Furfurol**, 

$\varkappa_{25} = 1{\cdot}45.10^{-6}$, $\varkappa_0 = 0{\cdot}973.10^{-6}$, hieraus $c = 0{\cdot}0196$.

Tetraäthylammoniumjodid, $N(C_2H_5)_4J$, löst sich in Furfurol mit gelber Farbe, die Färbung ist aber im Gegensatz zu den vorherbesprochenen aldehydischen Lösungen beständig. Im Zusammenhang hiermit zeigen die Leitfähigkeitswerte einen normalen Gang.

Versuchsreihe I.

$t = 0°$. v =	100	200	400	800	1600
Λ =	25·0	26·1	26·7	26·9	27·0

Versuchsreihe II.

	v =	200	400	800	1600	3200	∞
$t = 25°$.	Λ =	41·50	43·36	45·20	46·03	46·67	} im Mittel
	Λ_∞ =	50·4	52·2	49·2	49·2		50
$t = 0°$.	Λ =	25·87	—	—	—	28·54	30
Temperaturkoeff. c =		0·0242	—	—	—	0·0254	0·0267
$t = 25°$.	α =	0·83	0·87	0·91	0·92	0·933	1·00

Die Dielektrizitätskonstante des zu den vorstehenden Versuchen dienenden Furfurols wurde ebenfalls ermittelt, und zwar betrug $\varepsilon_{20} = 36{\cdot}5$. Drude hatte für sein Präparat einen höhern Wert, $\varepsilon = 39{\cdot}4$, gefunden.

Dem Furfurol kommt eine weit grössere dissociierende Kraft zu, als allen andern von mir gemessenen Aldehyden der Fett- und aromatischen Reihe. Der konstitutive Faktor, welcher diese Steigerung bedingt, ist in dem durch das Sauerstoffatom geschlossenen Ring zu suchen; dieser Einfluss des Sauerstoffringschlusses findet sich ebenfalls in dem Citrakonsäureanhydrid (Tabelle 15) und dem Epichlorhydrin (Tabelle 51).

Die folgende kleine Zusammenstellung veranschaulicht uns, wie in ganz verschiedenen Ionisatoren, deren chemische Konstitution und Funktionen vollkommen auseinandergehen, die gleichen Dissociationsgrade des Salzes $N(C_2H_5)_4J$ auftreten, und wie diesen Medien mit der gleichen dissociierenden Kraft praktisch die gleichen Dielektrizitätskonstanten entsprechen, wogegen die Endwerte der Leitfähigkeit Λ_∞ je von Solvens zu Solvens variieren:

	Dissociation			Endwert	Dielektrizitäts-	
	$v = 200$	800	1600	Λ_∞	konstante ε	
Furfurol	83%	91%	92%	50	39·4	36·5
Citrakonsäureanhydrid	88	93	94	22·5	39·5	
Nitromethan	84	91	93	120	38·2	40·4

Tabelle 8. **Benzaldehyd,** $C_6H_5C\begin{matrix}O\\H\end{matrix}$.

Unser Normalelektrolyt, $N(C_2H_5)_4J$, löst sich in Benzaldehyd wiederum mit gelber bis braungelber Farbe. Diese Färbung hält an beim Stehen, sowie beim Verdünnen der Lösung. Der Gang der Leitfähigkeitswerte ist durchaus normal.

Versuchsreihe I.

	v =	128	256	512	1024
t = 25°.	Λ =	23·28	25·97	28·04	30·92
t = 0°.	Λ =	15·34	16·88	17·98	19·82
Temperaturkoeffiz.	c =	0·0207	0·0215	0·0223	0·0224

Versuchsreihe II.

	v = 128	640	1280	2560	5120
t = 25°.	Λ = 22·50	29·08	31·93	34·06	35·81

Versuchsreihe III.

t = 25°.	v =	60	120	240	480
	Λ =	19·80	22·78	25·52	28·59

Zusammenstellung der Resultate für $N(C_2H_5)_4J$ bei 25°:

v =	64	128	256	512	1024	1280	2560	5120	∞
Λ_1 =	—	23·28	25·97	28·04	30·92	31·93	34·06	35·81	—
Λ_2 =	—	22·50	—	27·50	30·81	—	—	—	—
Λ_3 =	20·00	22·96	25·73	—	—	—	—	—	—
im Mittel Λ =	20·00	22·91	25·85	27·77	30·87	31·93	34·06	35·81	42·5
			Λ_∞ = 42·8			= 42·3		= 42·5	
α =	0·471	0·539	0·608	0·653	0·726	0·751	0·801	0·842	1·00

Jodkalium, KJ, besitzt in Benzaldehyd eine analoge Leitfähigkeit: die gelbbraune Lösung v = 128, wies bei 0° die molekulare Leitfähigkeit Λ = 14·1 auf.

Ferner führe ich das Trimethylsulfinjodid, $(CH_3)_3SJ$, auf:

Gelbbraune Lösung:

t = 0°	v = 100	200	400
	Λ = 7·58	8·80	9·81

Ferner wurden einige Stichproben aus dem Bereich der ternären Salze gemacht, und zwar wurden geprüft: Quecksilberjodid, Kadmiumjodid und wasserfreies Kobaltbromid:

$\frac{1}{2}HgJ_2$: v = 256 (farblose Lösung), t = 0°. Λ = 0·11:

$\frac{1}{2}CdJ_2$: v =	ca. 256 (gelbe Lösung)	ca. 512	ca. 1024
t = 0° Λ =	2·51	2·18	0·65

$\frac{CoBr_2}{1}$ gibt eine grünblaue Lösung, die beim Verdünnen in Grün und schliesslich Bräunlichgrün übergeht.

$t = 0°$.	$v =$	100	200	400	800
	$\Lambda =$	4·43	4·80	4·96	1·65
		(grünblau)			(braun)

Schliesslich wurde auch ein quaternäres Salz untersucht, und zwar wasserfreies Ferrichlorid:

$FeCl_3$: gelbbraune Lösung.

$t = 0°$	$v =$ 25	50	100	200	400
	$\Lambda =$ 7·83	8·45	8·92	8·19	7·58

Während die (stabilen) binären Salze im Benzaldehyd einen normalen Gang der Leitfähigkeitswerte besitzen, tritt uns beim (reaktionsfähigen) Ferrichlorid ein Verhalten entgegen, wie wir es bei dem reaktionsfähigen Acetaldehyd und Propionaldehyd — gegenüber den stabilen Salzen — kennen gelernt haben: mit der Verdünnung gehen die Λ-Werte durch ein Maximum hindurch. Ein solches Maximum besteht auch bei 25°, nur verschiebt es sich nach dem Ende der grössern Konzentration, wie es Kahlenberg und Lincoln[1]) gezeigt haben.

Fragen wir uns noch nach dem Einfluss des aromatischen Phenylrestes im Benzaldehyd im Vergleich zu dem Methylradikal des Acetaldehyds, so resultiert die starke paralysierende Wirkung des erstern auf die dissociatorischen Funktionen des Aldehydradikals $\overset{\nwarrow}{C}\begin{cases}=O\\-H\end{cases}$:

Acetaldehyd, $CH_3C\begin{cases}=O\\-H\end{cases}$: Dissociationsgrad: $\alpha_{100} = 68\%$, $\alpha_{1000} = 84\ \%$.
Dielektrizitätskonstante $\varepsilon = 21{\cdot}2$.

Benzaldehyd, $C_6H_5C\begin{cases}=O\\-H\end{cases}$: Dissociationsgrad: $\alpha_{100} = 51\%$, $\alpha_{1000} = 73\ \%$.
Dielektrizitätskonstante $\varepsilon = 16{\cdot}9$.

Tabelle 9. **Salicylaldehyd,** $o-C_6H_4\begin{cases}OH\\COH\end{cases}$.

Dieses Lösungsmittel wurde hauptsächlich aus dem Gesichtspunkte in den Kreis der ionisierenden Medien eingeschlossen, um die Funktionen der HO-Gruppe zu verfolgen: die Alkohole sind mit ausgeprägten Ionisierungseigenschaften begabt, die Aldehyde desgleichen, — Benzaldehyd bewahrt diese spezifische Funktion der $-C\begin{cases}=O\\-H\end{cases}$-Gruppe, trotzdem ein aromatischer Rest $C_6H_5\rightarrow$ dieselbe reduziert. Führen wir nun in den Kern des letztern eine Hydroxylgruppe ein, so konnte erwartet werden, dass die dissociierende Kraft des neuen Mediums, des Salicylaldehyds, zugenommen haben dürfte. Diese Erwartungen wurden jedoch

[1]) Journ. Phys Chem. **3**, 28 (1899).

nicht erfüllt. — Analog den Benzaldehydlösungen trat uns hier eine grosse Beständigkeit der Lösungen für Zeit-, Licht- und Wärmewirkung entgegen, infolgedessen wiesen die Λ-Werte einen normalen Gang auf.

Versuchsreihe I. $\varkappa_{25} = 0{\cdot}41 \,.\, 10^{-6}$, $\varkappa_0 = 0{\cdot}23$, daraus $c = 0{\cdot}031$.

$N(C_2H_5)_4J$; Lösung kaum gefärbt (schwach gelblich).

	$v =$	200	400	800	1600
$t = 0^0$	$\Lambda =$	4·13	4·88	5·78	6·36
$t = 25^0$	$\Lambda =$	—	—	—	13·79
Temperaturkoeffiz.	$c =$	—	—	—	0·0467

Versuchsreihe II. $\varkappa_{25} = 0{\cdot}164$, $\varkappa_0 = 0{\cdot}100 \,.\, 10^{-6}$, daraus 0·026.

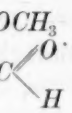
$v =$	100	200	500	1000	2000	4000	8000	16000	∞
$t = 25^0$. $\Lambda =$	8·44	9·76	11·72	13·68	15·20	17·05	18·93	(19·0)	
$t = 0^0$. $\Lambda =$	3·89 ($c = 0{\cdot}0468$)			—	—	—	—	—	
$t = 25^0$. $\Lambda_\infty =$			22	21·1	24·2	26·1			25
$t = 25^0$. $\alpha =$	0·34	0·39	0·47	0·55	0·61	0·68	0·76	—	1·00

Ganz analog verhält sich auch Jodkalium, KJ, in Salicylaldehyd, und die Λ-Werte sind von derselben Grössenordnung.

Besonders auffällig ist der grosse Temperaturkoeffizient der Leitfähigkeit, — im umgekehrten Verhältnis dazu steht wiederum — wie beim Glykol — der geringe Wert der Grössen für das Leitvermögen. Ferner erscheint es befremdend, dass die Einführung der Hydroxylgruppe in die Orthostellung die dissociierende Kraft des Benzaldehyds nicht gesteigert, sondern verringert hat: da der Hydroxylrest wegen seines polyvalenten Sauerstoffatoms gerade ein Träger der dissociierenden Kraft ist, so sollte im Salicylaldehyd zu der im Benzaldehyd vorhandenen und durch die Aldehydgruppe $\overset{\nwarrow}{C}\begin{matrix}\diagup O \\ \diagdown H\end{matrix}$ bedingten Ionisierungstendenz noch die Tendenz der Hydroxylgruppe sich addieren, also eine Zusammenlagerung der Wirkung beider Gruppen eintreten, — anstatt dieser Superposition tritt eine Paralyse auf. Wenn demnach die Folgerungen, welche auf konstitutiven Faktoren beruhen, hier nicht zutreffen, so weisen die Dielektrizitätskonstanten beider Solvenzien auf die richtigen Verhältnisse ihrer dissociierenden Kräfte hin:

	Dissociationsgrade			Dielektrizitätskonstanten ε	Grenzwerte
	$v = 100$	500	2000		Λ_∞^{25}
Benzaldehyd	51%	65%	78%	16·9 (14·5)	42·5
Salicylaldehyd	34	47	61	13·9 (17·9—19·2)	25

Dem Körper mit der grössern dissociierenden Kraft entspricht auch der höhere ε-Wert.

Tabelle 10. **Anisaldehyd**, p-C_6H_4 

Die Lösung des Salzes $N(C_2H_5)_4J$ ist schwach gelblich gefärbt.

Versuchsreihe I.

v =	200	400	800	1600	3200	6400
$t = 25°$. $\Lambda_{korr.}$ =	10·41	11·42	12·14	12·96	(12·60)	(12·59)
$t = 0°$. $\Lambda_{korr.}$ =	4·19	—	—	—	—	(4·88)
Temp.-Koeffiz. c =	0·059	—	—	—	—	0·063

Versuchsreihe II. $\varkappa_{25} = 0{\cdot}423.10^{-6}$, $\varkappa_0 = 0{\cdot}214.10^{-6}$, $c = 0{\cdot}040$.

v =	500	1000	2000	4000
$t = 25°$. $\Lambda_{korr.}$ =	11·43	12·58	—	—
$t = 0°$, $\Lambda_{korr.}$ =	4·44	—	—	—
Temperaturkoeffiz. c =	0·063			

Versuchsreihe III. Spezifische Leitfähigkeit des Anisaldehyds wie bei der II. Versuchsreihe.

$t = 25°$. $\Lambda_{korr.}$ =	—	12·66	13·31	13·92
$t = 0°$. $\Lambda_{korr.}$ =	—	—	—	4·97
Temperaturkoeffizient	—	—	—	0·072

Zusammenstellung der Resultate für $N(C_2H_5)_4J$:

$t = 25°$. v =	200	500	1000	2000	4000	∞
Λ_1 =	10·41	11·60	12·35	—	—	
Λ_2 =	—	11·43	12·58	—	—	
Λ_3 =	—	—	12·66	13·31	13·92	
im Mittel Λ =	10·41	11·52	12·53	13·31	13·92	
Λ_∞ =		16·5	16·5	16·3		16·5
α =	0·63	0·70	0·76	0·81	0·84	1·00

Auch die Lösung des Salzes in Anisaldehyd erwies sich als durchaus normal, d. h. unempfindlich gegen Zeit-, Wärme- und Lichtwirkung (gemeint ist diffuses Tageslicht); parallel mit dieser Stabilität geht auch der normale Gang der Leitfähigkeitswerte bei zunehmenden Verdünnungen. Die aromatischen, den Benzolring enthaltenden Aldehyde unterscheiden sich daher in dreifacher Weise von den Fettaldehyden mit offener Kohlenwasserstoffkette: 1. sie geben relativ beständige Salzlösungen [mit $N(C_2H_5)_4J$], und 2. der Gang der Leitfähigkeitswerte Λ_v bei aufsteigender Verdünnung weist keinerlei periodische Schwankungen auf; 3. diese Λ-Werte repräsentieren kleine Grössen, meist nur ein Fünftel bis ein Zehntel derjenigen für die Fettaldehyde, und nehmen um so mehr ab, je komplexer die Molekel des (aromatischen) Aldehyds wird, z. B.:

in Acetaldehyd	in Benzaldehyd	in Salicylaldehyd	in Anisaldehyd
Λ_∞ = ca. 180° (bei 0°)	$\Lambda_\infty = 42{\cdot}5$ (25°)	$\Lambda_\infty = 2{\cdot}5$ (25°)	$\Lambda_\infty = 16{\cdot}5$ (25°)

Abschliessend wollen wir in Kürze die wesentlichen Daten über die diskutierten Aldehyde dieses Abschnitts zusammenstellen, um die Dissociationsverhältnisse besser übersehen und mit den sonstigen Eigenschaften der einzelnen Solvenzien vergleichen zu können.

Aldehyde.

Lösungsmittel	Associationsgrad[1]) *Ramsay* u. *Shields*	Associationsgrad[1]) Korr. von *Traube*	Associationsgrad[1]) Molek.-Volumen von *Traube*	Associationsgrad[1]) *Longinescu*	Dielektrizitätskonstanten[4]) ε	Dissociationsgrad von $N(C_2H_5)_4J$ bei v = 100 Lit.	Dissociationsgrad von $N(C_2H_5)_4J$ bei v = 2000 Liter	Grenzwert Λ_∞^{25}
Acetaldehyd[2])	—	—	—	2·0	18·6—21·1 21·2[3])	68%	86%	ca. 180 (0°)
Propionaldehyd	—	—	—	1·4	14·4—18·5	(55)	(ca. 75 bei v = 1000)	ca. 145
Isovaleraldehyd	—	—	—	—	11·8—10·1	—	—	—
Furfurol	—	—	(1·02)	1·08	39·4 36·4	ca. 78	93%	50
Benzaldehyd	0·97	1·03	1·39[5])	1·3	14·5 16·9	51	78	42·5
Salicylaldehyd	—	—	— (1·32)	—	19·2—17·9 13·9[2])	34	61	25
Anisaldehyd	—	—	(1·31)	—	15·5[3])	< 60	81	16·5

Sämtliche Aldehyde vermögen also eine Ionenspaltung des gelösten Elektrolyten zu bewirken, und zwar kommt dieser Klasse von Lösungsmitteln eine ausgeprägte dissociierende Kraft zu, da die Zahlen für die Dissociation zuweilen recht hohe Werte erreichen. Betrachten wir die Ursachen hierfür, und zwar vorerst vom rein chemischen Standpunkte, so liegt es am nächsten, die grosse dissociierende Kraft der Aldehyde in der besondern Konstitution derselben zu suchen, d. h. in der Anwesenheit der Gruppe $\overset{\nwarrow}{C}\begin{cases}=O\\-H\end{cases}$. Gehen wir von dem Isolator Äthan aus, so haben wir die Reihe:

$$CH_3.C\begin{cases}-H\\-H\\-H\end{cases} \rightarrow CH_3C\begin{cases}-OH\\-H\\-H\end{cases} \rightarrow CH_3C\begin{cases}=O\\-H\end{cases} \rightarrow CH_3C\begin{cases}=O\\-OH\end{cases}$$

Äthan Isolator	Äthylalkohol	Acetaldehyd	Essigsäure
	$\rightarrow \alpha_{100} = 53\%$, $\alpha_{1000} = 78$	$\rightarrow \alpha_{100} = 68\%$, $\alpha_{1000} = 84$	$\rightarrow \alpha_{100} = -$, α_{1000} ca. 7%

[1]) Literatur: Vergl. bei den Alkoholen.

[2]) Acetaldehyd ist nach Vaubel associiert = 1·49.

[3]) Nach meinen Bestimmungen.

[4]) Die beigeschriebenen Werte für ε sind bestimmt worden: die ersttabellierten von Thwing (Diese Zeitschr. **14**, 286. 1874), die zweitfolgenden von Drude (Diese Zeitschr. **23**, 308. 1897).

[5]) Benzaldehyd muss nach der Troutonschen Regel als nichtassociiert angesehen werden, da dieser Körper statt der Konstante 20·65 den Wert 20·9 liefert.

Die Substitution eines Wasserstoffatoms durch die Hydroxylgruppe OH führt uns zu dem Dissociator Äthylalkohol; ersetzen wir nun zwei H-Atome durch Sauerstoff, so gelangen wir zum Dissociator Acetaldehyd, dem eine noch grössere dissociierende Kraft eigen ist: wir können also sagen, dass die dissociatorische Wirkung der Alkoholgruppe $\overset{\nwarrow}{C}\begin{cases}OH\\H_2\end{cases}$ geringer ist, als die der Aldehydgruppe $\overset{\nwarrow}{C}\begin{cases}O\\H\end{cases}$. Substituieren wir noch weiter und führen beide wirksamen Sauerstoffatome in die Molekel ein, d. h. konstruieren wir die Essigsäure $CH_3C\begin{cases}O\\OH\end{cases}$, so gelangen wir in überraschender Weise zu einer ganz wenig dissociierenden Verbindung. Dieses lässt sich auch so formulieren: zwei am selben Kohlenstoffatome befindliche, einzeln als Träger der dissociatorischen Kraft wirkenden Sauerstoffatome (deren eines in Keto-, deren anderes in Hydroxylbindung sich befindet) üben einen gegenseitig schwächenden Einfluss aus; statt einer Addition der Dissociationskräfte resultiert eine Differenzwirkung derselben. — Neben der Suche nach den chemischen Faktoren für die dissociatorischen Eigenschaften der Aldehyde müssen wir unser Augenmerk auch auf die physikalischen Faktoren richten. Zu allererst müssen wir nur konstatieren, dass der Associationsfaktor der Aldehyde keine Handhabe zur Beurteilung oder Vorherbestimmung der dissociierenden Kraft bieten kann; sehen wir doch, dass für sämtliche Aldehyde (ausgenommen etwa Acetaldehyd) dieser Faktor eins oder nahe eins beträgt, dass also keine oder nur eine geringe Association der Molekeln vorliegt, und dass ungeachtet dessen bereits bei $v = 100$ Liter Dissociationen bis zu 80 % möglich sind.

Eine ganz andere Rolle kommt den Dielektrizitätskonstanten zu: ohne weiteres ist ersichtlich, dass diese in einem ursächlichen Zusammenhang stehen mit der dissociierenden Kraft jedes Solvens. Für die verschiedenen Solvenzien — bei gleichen Verdünnungen des Elektrolyten — besteht ein Parallelismus zwischen dem Dissociationsgrad und der Dielektrizitätskonstante, je höher die letztere, um so grösser der α-Wert, und vice versa.

Allgemein wäre noch hervorzuheben, dass in homologen Reihen der Solvenzien das Dissociationsvermögen vom ersten Gliede ab ständig abnimmt; so vermindert sich die dissociierende Kraft beim Übergang vom Acetaldehyd zum Propionaldehyd usw., und umgekehrt müsste sie ihren höchsten Wert besitzen in dem Formaldehyd, dessen Dielektri-

zitätskonstante ebenfalls sehr gross sein dürfte[1]). — Bei einer Gegenüberstellung der Fettaldehyde und der aromatischen Aldehyden zeigt sich, dass der Phenylrest die dissociierende Wirkung der Aldehydgruppe mehr schwächt, als das Methylradikal: diese spezifische Wirkung des C_6H_5-Restes kommt dagegen in praxi gleich der Wirkung des Äthylrestes, z. B.:

	Dissociation	Dielektrizitäts-konstante
Benzaldehyd, $C_6H_5(COH)$	$\alpha_{100} = 51\%$ $\alpha_{1000} = 73\%$	16·9—14·5
Propionaldehyd, $C_2H_5(COH)$	$\alpha_{100} =$ ca. 55% $\alpha_{100} =$ ca. 75%	18·5—14·4
Benzonitril, $C_6H_5(CN)$	$\alpha_{100} = 61\%$ $\alpha_{1000} = 80\%$ $\alpha_{2000} = 84\%$	26·0
Propionitril, $C_2H_5(CN)$	$\alpha_{100} = 66\%$ $\alpha_{1000} = 84\%$ $\alpha_{2000} = 87\%$	27·2—26·5

Die Dissociationsgrade ein und desselben Elektrolyten (bei den gleichen Versuchsbedingungen) kommen also einander überaus nahe in den korrespondierenden Äthyl- und Phenylverbindungen, und parallel damit weisen beide Gruppen von Lösungsmitteln nahezu die gleichen Dielektrizitätskonstanten auf. Diese Wechselbeziehung kann praktisch zur annähernd genauen Berechnung der Dissociationsgrade, bzw. der Dielektrizitätskonstanten der Äthyl- und Phenylverbindungen dienen, wenn die entsprechenden Daten für je eine Flüssigkeit dieser Gruppen bereits bekannt ist.

Ein Vergleich der Fettaldehyde mit den aromatischen zeigt ferner einen wesentlichen Unterschied: die erstern geben (mit binären Salzen) elektrolytisch gespaltene Lösungen, welche mit der Zeit durch Erwärmung und diffuses Licht mehr oder weniger leicht eine chemische Veränderung erfahren und — bei fortschreitender Verdünnung — eigenartige pendelnde Schwankungen der Werte für das molekulare Leitvermögen wahrnehmen lassen, — die Lösungen in den aromatischen Aldehyden dagegen sind stabil und gehorchen dem normalen Verlauf der Λ_v-Werte.

III. Abschnitt. **Säuren.**

Aus der Säuregruppe wurden nur zwei Glieder auf ihre dissociierende Kraft Salzen gegenüber untersucht: die Essigsäure und die Thioessigsäure.

Tabelle 11. **Essigsäure,** CH_3COOH.

Die Essigsäure als ionisierendes Medium erheischt in mehrfacher Hinsicht ein Interesse, da sie zugleich ein günstiges Objekt für die

[1]) Vergl. meine erste Mitteilung: Diese Zeitschr. **46,** 188 (1905).

praktische Prüfung des Zusammenhanges zwischen der Polymerie und der dissociierenden Kraft eines Lösungsmittels darbietet. Einerseits ist die Essigsäure eine hochpolymere Flüssigkeit, da z. B. nach Ramsay und Shields[1]) ihr Associationsfaktor bei gewöhnlichen Temperaturen = 3·62 ist, auch ist sie in Gasform polymerisiert, — anderseits besitzen nach Dutoit und Aston[2]) nur solche Körper dissociierende Kraft, welche im flüssigen Zustand polymerisiert sind, wobei nach Dutoit und Friderich[2]) die Leitfähigkeit eines Elektrolyten in einem nicht polymerisierten Solvens Null ist. Hiernach durfte erwartet werden, dass die dissociierende Kraft der flüssigen Essigsäure als sehr erheblich sich erweisen würde. Im Gegensatz hierzu müssen wir nach der Nernst-Thomsonschen Regel die Essigsäure als ein sehr schlecht ionisierendes Medium betrachten, da ihre Dielektrizitätskonstante (= 6·46) einen geringen Wert aufweist.

Die lösende Kraft der Essigsäure ist Salzen gegenüber sehr gering. Die Essigsäure „Kahlbaum" wurde im luftverdünnten Raume einer fraktionierten Destillation unterworfen; zur Verwendung gelangte die mittlere Fraktion des Destillats. Feingepulvertes und gesiebtes Tetraäthylammoniumjodid konnte nur bei einer Verdünnung $v = 256$ Liter und durch andauerndes Schütteln in Lösung gebracht werden. Erwärmen der Flüssigkeit und längeres Stehenlassen im Licht müssen vermieden werden, da alsdann eine Gelbfärbung auftritt, welche allmählich in Gelbbraun übergeht: hierbei nimmt die Leitfähigkeit erheblich zu.

Nachstehende Versuchsreihen veranschaulichen das Verhalten der Essigsäurelösungen.

Versuchsreihe I. $\varkappa_{25} = 0{\cdot}350.10^{-6}$.

Die Auflösung geschah durch Stehenlassen der Säure mit dem gepulverten Salz im Thermostaten bei 25° während 12 Stunden; volle Lösung wurde durch Erwärmen des Gemisches auf 40° erreicht, — die Flüssigkeit färbte sich bei diesen Operationen immer deutlicher gelb.

$$t = 25°. \qquad v = 256$$
$$\Lambda_{\text{korr.}} = 1{\cdot}25;$$

nach 20stündigem Stehenlassen war die Lösung bräunlich gefärbt, und es betrug:

---

[1]) Diese Zeitschr. **12**, 470 (1893); vergl. auch Traube, Ber. d. d. chem. Ges. **30**, 275 (1897).

[2]) Dutoit und Aston, Compt. rend. **125**, 240. — Dutoit und Friderich, Bull. soc. chim. (3) **19**, 321.

$\Lambda'_{korr.} = 1{\cdot}52.$

Versuchsreihe II. $\varkappa_{25} = 0{\cdot}194.10^{-6}$.

Die Lösung war anfangs farblos, ging aber schnell in Hellgelb über.

$t = 25°$.	$v =$	256	512	1024	2048	4096
	$\Lambda_{korr.} =$	0·980	1·203	1·562	2·058	2·764

Versuchsreihe III. $\varkappa_{25} = 0{\cdot}126.10^{-6}$.

Die Lösung war nahezu farblos.

$t = 25°$.	$v =$	256	512	1024	2048	4096	∞
	$\Lambda_{korr.} =$	0·934	1·148	1·460	1·987	2·646	
	$\Lambda_\infty =$		2·0	2·7	4·0	5·2	$> 5{\cdot}2$

Versuchsreihe IV. $\varkappa_{25} = 0{\cdot}121.10^{-6}$.

$t = 25°$.	$v =$	5120	2560	1280 (schwach gelb)	256 (gelb)	
	$\Lambda_{korr.} =$	3·07	2·25	1·71	1·00	∞
	$\Lambda_\infty =$		6·2	4·4	2·7	$> 6{\cdot}2$

Ausserdem wurden zur Ermittlung des Temperaturkoeffizienten der Leitfähigkeit zwischen 25 und 15° folgende Messungen ausgeführt, wobei das Sonnenlicht ausgeschlossen wurde.

Versuchsreihe V. $\varkappa_{25} = 0{\cdot}857.10^{-7}$, $\varkappa_{15} = 0{\cdot}546.10^{-7}$, daraus $c = 0{\cdot}0568$.

	$v =$	256	512	1024	2048	4096
$t = 25°$.	$\Lambda_{korr.} =$	0·962	—	—	—	2·626
$t = 15°$.	$\Lambda_{korr.} =$	0·614	0·750	0·965	1·233	1·639
Temperaturkoeffizient	$c =$	0·0567	—	—	—	0·060

Versuchsreihe VI. Die Eigenleitfähigkeit $\varkappa$ war wie in der vorigen Reihe.

	$v =$	256	1280	2560	5120	∞
$t = 25°$.	$\Lambda_{korr.} =$	0·954	1·587	2·071	2·817	
	($\Lambda_\infty =$		2·5	4·0	5·6	$> 5{\cdot}6$)
$t = 15°$.	$\Lambda_{korr.} =$	0·610	1·025	1·390	1·789	
Temperaturkoeffizient	$c =$	0·0566	0·0548	(0·0490)	0·0575	

Aus den sechs tabellierten Versuchsreihen ergibt sich die Tatsache, dass das Verhalten der Essigsäurelösungen ein abnormes ist. Entgegen dem Verhalten der übrigen zahlreichen Lösungsmittel kommt den Essigsäurelösungen die Eigenschaft zu, dass die rechnerisch ermittelten Λ_∞-Werte von Verdünnung zu Verdünnung derart erheblich variieren, d. h. anwachsen, dass ein Konstantwerden derselben praktisch nicht erreicht worden ist. Dieser abnorme Gang der Daten für Λ_∞ ist nicht etwa zufällig, da alle Versuchsreihen ihn aufweisen, trotzdem die Versuchsbedingungen wesentlich verändert wurden. Behufs Eliminierung einer Wirkung der Elektroden wurde mit blanken (unplatinierten) Elektroden gearbeitet; die Versuchsdauer wurde möglichst abgekürzt; die Lösungen wurden einzeln bereitet und — zur Kontrolle — mit

solchen verglichen, die durch unmittelbare Verdünnung im Gefäss selbst bereitet worden waren; etwaige Fehler durch die Luftfeuchtigkeit trotz des hermetisch schliessenden Widerstandsgefässes müsssen demnach in verschiedenem Masse sich äussern, bzw. die Λ-Werte der sechs Versuchsreihen sollten erheblich auseinandergehen, falls die Ursache des Ganges der Λ_∞-Werte in der Feuchtigkeit liegt, was aber nicht der Fall ist.

Ferner überrascht uns der geringe absolute Wert der Daten für die molekulare Leitfähigkeit: selbst für Verdünnungen von $v = 4000$ Liter bewegen sich die Zahlen um 2·6—2·7! Umgekehrt treten uns auch hier die grossen Werte für den Temperaturkoeffizienten c = ca. 0·06 entgegen. — Die Veränderlichkeit der Λ_v-Werte mit der Zeit durch Wärme- und durch Lichtwirkung, sowie die Farbenänderungen der Lösungen weisen auf eine chemische Reaktion zwischen den Lösungsgenossen hin.

Tabelle 12. **Thioessigsäure**, CH_3COSH.

Dieses Lösungsmittel dürfte nicht ganz einheitlich sein, da die Siedepunkte (vgl. I. Mitteilung) innerhalb weiter Grenzen schwankten. Die Daten der Leitfähigkeit beanspruchen daher nur eine bedingte Genauigkeit und dienen nur zur Orientierung.

Versuchsreihe I. $\varkappa_{25} = 0{\cdot}393.10^{-5}$, $\varkappa_0 = 0{\cdot}291.10^{-5}$.

$N(C_2H_5)_4J$.	v =	320	640	1280	2560	∞
$t = 0°$.	$\Lambda_{korr.}$ =	32·7	36·6	40·2	—	
	Λ_∞ =	51	52·2			ca. 53)
$t = 25°$.	$\Lambda_{korr.}$ =	43·9	49·0	54·1	58·7	
	Λ_∞ =	70	73	76·5		ca. 77)
Temperaturkoeffizient c =		0·0137	0·0136	0·0138	—	—
$t = 25°$. Dissociationsgrad α =		0·57	0·64	0·70	0·76	1·00

Stellen wir diese Messungsergebnisse in den Thioessigsäurelösungen denen gegenüber, welche wir für die Essigsäurelösungen erhalten hatten, so kommen wir zu folgenden Schlüssen.

1. Der Ersatz der Hydroxylgruppe *OH* durch die *SH*-Gruppe hat die dissociierende Kraft der Essigsäure vermehrt; ferner hat diese Substitution die Zahlenwerte des Leitvermögens Λ_v ganz enorm gesteigert, und schliesslich ist die Dielektrizitätskonstante ums Doppelte gewachsen, von $\varepsilon = 6{\cdot}46$ (Essigsäure) auf $\varepsilon = 12{\cdot}8$, bzw. 17·3 (Eggers) für die Thioessigsäure.

2. Diese durchgreifende Erhöhung des Dissociationsvermögens steht aber im Widerspruch mit der an andern Typen bekannten Wirkung der *SH*-Gruppe, z. B. im Fall des Übergangs von Äthylalkohol zu Äthyl-

merkaptan (vgl. Tabelle 2 und 44), wo die Dielektrizitätskonstante umgekehrt stark abfällt von $\varepsilon = 21{\cdot}7$ für C_2H_5OH auf $\varepsilon = 7{\cdot}95$ für C_2H_5SH.

3. Ferner erscheint es frappant, dass die Einführung eines Sauerstoffatoms an Stelle der zwei Wasserstoffatome im Äthylalkohol, also der Übergang von CH_3CH_2OH zu CH_3COOH einen so starken Abfall der dissociierenden Kraft und der Dielektrizitätskonstante des erstern zur Folge hat: wird doch gerade dem Sauerstoffatom wegen seiner Polyvalenz eine besondere dissociatorische Tendenz zugeschrieben, und sollte doch die Anhäufung von *O*-Atomen eine Steigerung des Dissociationsvermögens bewirken. Im vorliegenden Fall tritt daher nicht eine Erhöhung, sondern eine Verminderung, eine Paralyse der dissociierenden Wirkung der *OH*-Gruppe durch den Ketosauerstoff ein, ein Effekt, den man durch die Annahme deuten könnte, dass in der Essigsäuremolekel infolge der grossen Polymerie alle *O*-Atome mit ihren Maximalvalenzen bereits gebunden sind; — hierauf würde auch die geringe Löslichkeit der Salze in Essigsäure hinweisen.

IV. Abschnitt. **Säureanhydride.**

Auf ihre ionisierende Tendenz wurden geprüft: Essigsäureanhydrid, Isobuttersäureanhydrid, Citrakonsäureanhydrid, sämtlich bei gewöhnlicher Temperatur flüssig.

Tabelle 13. **Essigsäureanhydrid,** $\begin{matrix} CH_3CO \\ CH_3CO \end{matrix}\!\!>O$.

Versuchsreihe I. $\varkappa_0 = 0{\cdot}125.10^{-5}$.

$N(C_2H_5)_4J$.	$v =$	100	200	400	800	1600
$t = 0°$	$\Lambda_{korr.} =$	31·00	34·84	38·25	40·76	42·30

Die Lösung war intensiv gelb gefärbt; die Färbung bleibt auch beim fortschreitenden Verdünnen. Die Befürchtung, dass die Lösung während der Versuchsdauer, durch die Manipulationen des Ab- und Einpipettierens, Feuchtigkeit anziehen und dadurch zu erheblichen Fehlern Ursache geben könnte, erwies sich als unbegründet: eine direkt bereitete Lösung $v = 800$ besass eine molekulare Leitfähigkeit $\Lambda_0 = 40{\cdot}91$ gegenüber 40·76 für die durch stufenweise Verdünnung im Widerstandsgefäss gewonnene Lösung $v = 800$.

Versuchsreihe II. $\varkappa_{25} = 0{\cdot}383.10^{-5}$, $\varkappa_0 = 0{\cdot}277.10^{-5}$; $c = 0{\cdot}0152$.

$N(C_2H_5)_4J$.	$v =$	100	200	400	800	1600	∞
$t = 25°$.	$\Lambda_{korr.} =$	44·39	50·25	54·76	59·44	63·52	76
$t = 0°$.	$\Lambda_{korr.} =$	31·11	—	—	—	44·02	52·5
Temperaturkoeffizient $c =$		0·0171	—	—	—	0·0177	0·0179

Die verdünnten Lösungen unterliegen zeitlich einer Veränderung, indem die Λ-Werte abnehmen: nach 14stündigem Stehen im festverschlossenen Widerstandsapparat (mit blanken Elektroden) betrug für $v = 1600$ die molekulare Leitfähigkeit nur noch $\Lambda = 61{\cdot}71$ (gegen 63·52).

Versuchsreihe III. $\varkappa_{25} = 0{\cdot}123.10^{-5}$.

$N(C_2H_5)_4J$.	$v =$	100	200	400	800	1600	3200
$t = 25°$	$\Lambda_{korr.} =$	44·63	50·02	54·88	58·35	60·99	(60·03)

Versuchsreihe IV. $\varkappa_{25} = 0{\cdot}476.10^{-6}$.

$N(C_2H_5)_4J$.	$v =$	100	200	400	800	1600	3200	∞
$t = 25°$.	$\Lambda_{korr.} =$	43·76	49·19	54·20	58·41	61·55	64·35	—
	$\Lambda_\infty =$	(70)	73·7	74·5	74·1	75·2		74·5

Die konzentrierte Lösung $v = 100$ wies nach zwei Tagen (im verschlossenen Pyknometer aufbewahrt) eine nahezu unveränderte Leitfähigkeit auf: $\Lambda = 44{\cdot}00$ (statt 43·76).

Zusammenstellung der Resultate für $N(C_2H_5)_4J$ bei 25°.

$v =$	100	200	400	800	1600	3200	∞
$\Lambda_1 =$	44·39	50·25	54·76	59·44	63·52	—	
$\Lambda_2 =$	44·63	50·02	54·88	58·35	60·99	—	
$\Lambda_3 =$	43·76	49·19	54·20	58·41	61·55	64·35	
im Mittel $\Lambda =$	44·26	49·82	54·61	58·73	62·02	64·35	74·5
$\alpha =$	0·594	0·669	0·733	0·788	0·832	0·864	

Alsdann teile ich noch die Resultate eines orientierenden Versuchs über das Verhalten der ternären Salze mit; gewählt wurde wasserfreies Kobaltbromid, das beim Erwärmen mit tiefblauer Farbe gelöst wird.

$^1/_1 CoBr_2$.	$v =$	100	200	400	800	1600
$t = 0°$	$\Lambda_{korr.} =$	7·64	8·16	8·49	8·42	8·14

Es scheint hier wiederum ein Durchgang der Λ-Werte durch ein Maximum vorzuliegen, auch die Zeit spielt hierbei eine Rolle, indem beim Stehenlassen eine Abnahme der Leitfähigkeit wahrnehmbar wird.

Tabelle 14. **Isobuttersäureanhydrid**, $[(CH_3)_2CH.CO]_2O$.

$N(C_2H_5)_4J$ als Elektrolyt ist in Isobuttersäureanhydrid sehr schwer löslich; durch andauerndes Schütteln und Erwärmen resultierte die dunkelgelbe Lösung $v = 500$. Unter Berücksichtigung der Verhältnisse beim Essigsäureanhydrid lässt sich also im vorliegenden Fall kein genaues Resultat für die Λ-Werte erwarten, da sowohl der Zeitfaktor, als auch die gesteigerte Temperatur das ursprüngliche Gleichgewicht in der Lösung verschoben haben dürften.

$\varkappa_{25} = 0{\cdot}160.10^{-6}$, $\varkappa_0 = 0{\cdot}0994.10^{-6}$, daraus $c = 0{\cdot}0243$.

	$v =$	500	1000	2000	4000	8000	∞
$t = 25°$.	$\Lambda_{korr.} =$	24·51	27·98	30·78	32·80	(33·36)	
	$\Lambda_\infty =$	41·4	41·5	40·5	(35·5)		42
$t = 0°$.	$\Lambda_{korr.} =$	16·90	—	—	—	—	—
Temperaturkoeffizient $c =$		0·0180	—	—	—	—	—
$t = 25°$.	$\alpha =$	0·58	0·66	0·73	0·78	(0·80)	

Tabelle 15. **Citrakonsäureanhydrid**, $\begin{matrix} CCH_3 . CO \\ \| \\ CH \ . \ CO \end{matrix}\!\!>\!O$.

Zu den Leitfähigkeitsuntersuchungen wurde ein Kahlbaumsches Präparat verwandt; nach zweimaliger Fraktionierung beim Atmosphärendruck wurde das gelblich gefärbte, bei 212·0—212·3° übergehende Destillat im Vakuum fraktioniert. Es resultierte eine farblose (bis ganz schwach gelbliche) Flüssigkeit, die sofort zum Lösen des Elektrolyten benutzt wurde.

Die spezifische Leitfähigkeit dieses farblosen Anhydrids war:

$\varkappa_{25} = 2{\cdot}02.10^{-7}$, $\varkappa_0 = 0{\cdot}958.10^{-7}$, daraus $c = 0{\cdot}044$.

Als Elektrolyt diente wiederum $N(C_2H_5)_4J$; dieses Salz löst sich leicht auf und liefert eine intensiv gefärbte dunkelgelbe Lösung.

	$v =$	100	200	400	800	1600	3200	∞
$t = 25°$.	$\Lambda_{korr.} =$	18·51	19·71	20·62	20·96	21·13	20·94 21·86	21·40
	$\Lambda_\infty =$	24·3	24·3	22·1	21·9	22·4		22·5
$t = 0°$.	$\Lambda_{korr.} =$	8·62	—	—	—	—	10·41	10·5
Temperaturkoeffizient $c =$		0·043	—	—	—	—	0·041 0·044	0·046
$t = 25°$. Dissociationsgrad $\alpha =$		0·82	0·88	0·92	0·93	0·94	0·95	

Die auseinandergehenden Werte für Λ_{3200} bei 25° sind durch Zeitwirkung bedingt; beim Stehen geht binnen etlichen Stunden $\Lambda_{3200} = 20{\cdot}94$ über in $\Lambda_{3200} = 21{\cdot}86$.

Zusammenfassung der Resultate über die Säureanhydride.

Lösungsmittel	Association: *Ramsay u. Shields*	Association: Korrigiert von *Traube*	Association: Volumen-Methode von *Traube*	Association: *Longinescu*	Dielektrizitätskonstante	Dissociationsgrad von $N(C_2H_5)_4J$ bei $v =$ 100 Lit.	Dissociationsgrad von $N(C_2H_5)_4J$ bei $v =$ 2000 Lit.	Grenzwert Λ_8^{25}
Essigsäureanhydrid	0·99	1·04	1·47	— (ca. 1·0)	17·9	59 %	84 %	74·5
Isobuttersäureanhydrid	—	—	—	0·92	13·6	—	73 %	42
Citrakonsäureanhydrid	—	—	—	—	39·5	82 %	94 %	22·5
Parallel: Nitromethan	—	—	—	—	38·2 (40·4)	78 %	93 %	120

Den Säureanhydriden kommt im allgemeinen eine erhebliche dissociierende Kraft zu; wie in der homologen Reihe der Alkohole und Aldehyde, so nimmt auch bei den Säureanhydriden mit dem Aufstieg zu den höhern Homologen die Ionisierungstendenz ab. Es ist besonders zu betonen, dass diese Tendenz um so kräftiger in Wirkung tritt, je enger die Bindung der Säureradikale $RC{=}O$ ist; Citrakonsäureanhydrid bewirkt eine stärkere Dissociation als Essigsäureanhydrid, und es lässt sich voraussagen, dass Bernsteinsäureanhydrid — infolge der innern Bindung — ebenfalls besser ionisieren wird als Essigsäureanhydrid. Das Säureradikal $R-C{=}O$ ist der eigentliche Träger der dissociierenden Kraft. — Die Art der Bindung und die Natur des die freie Valenz absättigenden Elements oder Radikals, d. h. die Konstitution, spielen eine bedeutende Rolle. Denn wie anders ist das Verhalten der Essigsäure als Ionisierungsmittel zu deuten; da doch der Hydroxylgruppe eine grosse Ionisierungstendenz innewohnt, so sollte man rückwärts — vom Essigsäureanhydrid zur Essigsäure übergehend — schliessen, dass das letztere Solvens in weit höherm Grade die elektrolytische Dissociation befördern kann als das zugehörige Anhydrid. Die Tatsachen widersprechen aber dieser Voraussetzung. Die weitere, häufig gemachte Annahme, dass der Dissociationsgrad eines Elektrolyten bedingt werde durch den Associationsgrad des Lösungsmittels, trifft hier ebenfalls nicht zu: nicht associiert sind Essigsäureanhydrid und Buttersäureanhydrid, stark associiert aber Essigsäure selbst. Dagegen resultiert auch in dieser Reihe die wichtige Tatsache, dass die Dielektrizitätskonstanten der betreffenden Anhydride augenscheinlich die dissociierende Kraft der letztern widerspiegeln: das Anhydrid mit der höchsten Dielektrizitätskonstante erteilt dem gelösten Elektrolyten auch den höchsten Dissociationsgrad, und vice versa. Gleichwie in einer homologen Reihe vom ersten Gliede aufwärts die dissociierende Kraft, bzw. der Dissociationsgrad abnimmt, so nimmt parallel damit auch die Dielektrizitätskonstante ab, und ebenso regelmässig fällt auch der Grenzwert Λ_∞ in einer homologen Reihe von Solvenzien beim Aufsteigen zu den höhern Gliedern. Schliesslich heben wir noch hervor, dass zwei Lösungsmittel, die ganz verschiedenen Körpertypen angehören (z. B. Citrakonsäureanhydrid und Nitromethan), praktisch gleichstarke Dissociation bewirken können, alsdann aber auch gleichgrosse Dielektrizitätskonstanten besitzen müssen, — dagegen gilt als Regel, dass ihre Grenzwerte Λ_∞ unabhängig hiervon und meist verschieden gross sind. —

V. Abschnitt. **Säurechloride und -bromide.**

Zur Prüfung gelangten Acetylchlorid und Acetylbromid; als Elektrolyt diente Tetraäthylammoniumjodid, $N(C_2H_5)_4J$.

Tabelle 16. **Acetylchlorid,** CH_3COCl.

Versuchsreihe I. $\varkappa_0 = 1{\cdot}07.10^{-6}$.

	$v =$	100	250	625	1250	∞
$t = 0°$.	$\Lambda_{korr.} =$	64·61	76·72	91·14	101·68	
	$\Lambda_\infty =$	111	132	140		(140)

Die Lösung des Salzes ist rein gelb, sie wird aber nach kurzer Zeit bräunlichgelb, — parallel damit tritt eine allmähliche Abnahme der Λ-Werte auf: sämtliche Messungen wurden nach 7 Minuten wiederholt und ergaben die gleiche Tendenz zur Verminderung der Leitfähigkeit mit der Zeit.

Versuchsreihe II. $\varkappa_{25} = 0{\cdot}421.10^{-6}$, $\varkappa_0 = 0{\cdot}352.10^{-6}$, daraus $c = 0{\cdot}0078$.

Da es wesentlich darum zu tun war, für die am leichtesten veränderlichen verdünnten Lösungen möglichst zuverlässige Λ-Werte zu ermitteln, so wurde schnell gearbeitet und mit getrennt bereiteten Lösungen $v = 1250$ (verdünnt auf $v = 2500$), $v = 500$ und $v = 100$ bei den Temperaturen 25° und 0° operiert. Während $^3/_4$ Stunden hatte die konzentrierte Lösung $v = 100$ ihre reine Gelbfärbung in eine bräunlichgelbe Nuance umgewandelt.

$N(C_2H_5)_4J$.						
	$v =$	100	500	1250	2500	∞
$t = 25°$.	$\Lambda_{korr.} =$	79·78	114·0	128·4	140·5	
	$\Lambda_\infty =$	162	169	185		ca. 172
$t = 0°$.	$\Lambda_{korr.} =$	68·09	—	106·3	115·0	
Temperaturkoeffizient $c =$		0·0069	—	0·0083	0·0088	
Approximat. Dissociationsgrad $\alpha_{25} =$		0·46	0·66	0·75	0·82	

Der Versuch, ein ternäres Salz (wasserfreies $CoBr_2$) zu lösen und zu messen, musste aufgegeben werden, da selbst beim Erwärmen keine bemerkbare Auflösung stattfand: die Flüssigkeit blieb farblos.

Tabelle 17. **Acetylbromid,** CH_3COBr.

Das farblose Acetylbromid löst Tetraäthylammoniumjodid, $N(C_2H_5)_4J$, mit intensiv gelber Farbe; mit der fortschreitenden Verdünnung wird die Nuance immer blasser.

$\varkappa_{25} = 0{\cdot}238.10^{-5}$, $\varkappa_0 = 0{\cdot}209$.

	$v =$	100	200	400	800	1600	3200	∞
$t = 25°$.	$\Lambda_{korr.} =$	53·83	62·12	72·28	81·04	87·76	92·5	
	$\Lambda_\infty =$		111·4	114·6	113·7	112		114
$t = 0°$.	$\Lambda_{korr.} =$	43·54	—	—	—	—	—	—
Temperaturkoeffizient $c =$		0·0095	—	—	—	—	—	—
$t = 25°$.	$\alpha =$	0·47	0·55	0·63	0·71	0·77	0·80	1·00

Zusammenfassung der Messungsergebnisse über die Säurehalogenide.

In der genetischen Reihe $CH_3COOH \rightarrow \begin{matrix} CH_3CO \\ CH_3CO \end{matrix} > O \rightarrow CH_3COCl(Br)$ offenbart sich hinsichtlich der Leitfähigkeitswerte Λ, bzw. der Wanderungsgeschwindigkeit, die Regel, dass die Λ-Werte rapid wachsen beim Übergang von der Säure zum Anhydrid, und vom Anhydrid zum Chlorid (Bromid); bei dem letztern Solvens erreichen sie überraschend hohe Zahlen (Λ_∞ = ca. 172). Die ionisierende Tendenz der Säurehalogenide ist ebenfalls erheblich, trotzdem ja die Einführung von Halogen an Stelle von Hydroxyl diese Tendenz teilweise paralysiert. Es bestätigt sich daher, dass der Gruppe *RCO* eine ausgeprägte Kraft zur Ionenbildung innewohnt.

Die folgende Tabelle veranschaulicht den Zusammenhang zwischen dem Associationsgrade, bzw. der Dielektrizitätskonstante der Solvenzien, mit dem Dissociationsgrade des gelösten Elektrolyten.

Solvenzien	Dissociationsgrad für $N(C_2H_5)_4J$		Grenzwert Λ^{25}_{∞}	Dielektrizitätskonstante ε	Associationsfaktor nach		
	$v = 100$	$v = 2000$			*Ramsay* und *Shields*	*Traube*	*Longinescu*
Acetylchlorid	46 %	79 %	ca. 172	15·5—15·4	1·06	1·24	1·15
Acetylbromid	47 %	78 %	114	16·2	—	—	—
Zum Vergleich:							
Benzaldehyd	51 %	78 %	42·5	16·9	0·97	1·39	1·03
Essigsäureanhydrid	59 %	84 %	74·5	17·9	0·99	1·47	(1·0)

Beide Säurehalogenide weisen einen erheblichen Dissociationsgrad des Elektrolyten auf, und zwar ist die Dissociation in dem Acetylchlorid praktisch gleich der im Acetylbromid: Brom und Chlor äussern also auf die dissociierende Kraft des Acetylrestes die gleiche spezifische Wirkung. Anderseits bemerken wir, dass beiden Solvenzien nahezu dieselbe Dielektrizitätskonstante ε angehört, — gleichen Dissociationsgraden, bzw. gleichem Dissociationsvermögen verschiedener Lösungsmittel entspricht demnach bei sonst gleichen Versuchsbedingungen eine gleiche Dielektrizitätskonstante.

Beim Vergleich mit andern Solvenzien resultiert allgemein, dass die Dissociationsgrade den gleichen Gang zeigen, wie die ε-Werte dieser Solvenzien, einer Zunahme der erstern stehen gegenüber die zunehmenden ε-Werte.

Was nun die Bedeutung der Associationsfaktoren bei der Bewertung der dissociierenden Kraft verschiedener Medien betrifft, so

zeigen die nach Ramsay und Shields ermittelten Grössen, dass die tabellierten Lösungsmittel keine Association besitzen, d. h. nicht-associierten Lösungsmitteln kommt trotzdem ein erhebliches Dissociationsvermögen zu (bei $v = 100$ ist $\alpha = 46{\cdot}59$), falls diese Solvenzien eine entsprechend hohe Dielektrizitätskonstante ε aufweisen.

Für die Grenzwerte des molekularen Leitvermögens Λ_∞ gelten dagegen Gesetzmässigkeiten, die augenscheinlich in keiner Relation zu der Association und der dissociierenden Kraft der Lösungsmittel stehen; bei demselben Associationsfaktor ($= 1$), bei einer Dissociation, die nur wenig auseinandergeht (bei $v = 2000$ ist $\alpha = 84$, bzw. 79—78) und nur wenig differierenden ε-Werten ($\varepsilon = 17{\cdot}9$ bis $15{\cdot}5$) entspricht, treten Λ_∞-Werte auf, welche zwischen $\Lambda_\infty = 42{\cdot}5$ bis 172 sich bewegen, indem sie je nach dem Typus des betreffenden Lösungsmittels sich veränderlich erweisen.

VI. Abschnitt. **Ester.**

Es wurde nacheinander die ionisierende Kraft folgender Ester untersucht:

Ester organischer Säuren: Cyanessigsäuremethylester, Cyanessigsäureäthylester, Benzoylessigsäureäthylester, Malonsäuredimethylester, *l*-Äpfelsäuredimethylester;

Ester anorganischer Säuren: Salpetersäureäthylester, symmetrischer Schwefligsäurediäthylester, asymmetrischer Schwefligsäurediäthylester, Schwefelsäuredimethylester, Schwefelsäurediäthylester, Borsäuretrimethylester.

A. Organische Ester.

Tabelle 18. **Cyanessigsäuremethylester,** $CH_2CNCOOCH_3$.

Zum Lösen und Messen wurde nur das Salz $N(C_2H_5)_4J$ herangezogen; die Lösung ist anfangs farblos, wird alsdann schwach gelblich.

Versuchsreihe I. $\varkappa_{25} = 0{\cdot}449.10^{-6}$.

$t = 25°$. $v =$	100	200	500	1000	2000	4000	8000
$\Lambda_{korr.} =$	20·34	22·14	24·19	25·30	26·10	26·55	27·16

Versuchsreihe II. $\varkappa_{25} = 0{\cdot}590.10^{-6}$, $\varkappa_0 = 0{\cdot}317$, $c = 0{\cdot}0346$.

$v =$	200	400	800	1600	3200	∞
$t = 25°$. $\Lambda_{korr.} =$	21·23	23·07	24·30	25·24	26·04	29·5
$t = 0°$. $\Lambda_{korr.} =$	10·13	—	—	—	12·44	14·0
Temperaturkoeffizient $c =$	0·0439	—	—	—	0·0437	0·0443

Zusammenstellung der Resultate für $N(C_2H_5)_4J$ bei 25°.

v =	100	200	400	800	1600	3200	6400	∞
Λ_1 =	20·34	22·10	23·51	24·85	25·78	26·37	26·91	
Λ_2 =	—	21·23	23·07	24·30	25·24	26·04	—	
im Mittel Λ =	20·34	21·7	23·29	24·58	25·51	26·21	26·91	
Λ_∞ =		29·5	29·5	29·2	29·0	29·5		29·5
daraus: α =	0·69	0·74	0·79	0·83	0·86	0·89	0·91	1·00

Für die Beziehungen in konzentrierten (gesättigten) Lösungen des Tetraäthylammoniumjodids ist die folgende Versuchsreihe instruktiv:

Versuchsreihe III. $\varkappa_{25} = 0{\cdot}479.10^{-6}$.

	v =	10	20	40	80	160	∞
$t = 25°$.	Λ =	13·92	15·88	17·78	19·70	21·30	29·5
	α =	47·2 %	53·8	60·3	67·0	72·2	100 %

Aus diesen Daten für die konzentriertesten Lösungen erfahren wir, dass die elektrolytische Spaltung des Salzes $N(C_2H_5)_4J$ in den Cyanessigsäuremethylester sehr weit vorgeschritten ist, bzw. in einer $^1/_{10}$-norm. Lösung bereits etwa 50 % beträgt.

Tabelle 19. **Cyanessigsäureäthylester,** $CH_2CN.COOC_2H_5$.

In erster Reihe wurde wiederum Tetraäthylammoniumjodid als Elektrolyt benutzt. Bei Verwendung von sorgfältigst gereinigtem Ester wird eine farblose Salzlösung erhalten, welche jedoch beim Stehen und im Licht schwach gelblich, schliesslich intensiv gelb gefärbt wird: dieser Farbenänderung geht eine messbare Veränderung (Vermehrung) der elektrischen Leitfähigkeit parallel; auch durch vorheriges Erwärmen der Lösung wird eine Steigerung der Leitfähigkeit bewirkt.

$N(C_2H_5)_4J$. Versuchsreihe I. $\varkappa_{25} = 0{\cdot}699.10^{-6}$.

v =	100	200	500	1000	2000	4000	8000
$t = 25°$. $\Lambda_{korr.}$ =	17·67	19·59	21·58	22·76	23·56	(23·71)	(23·53)

Versuchsreihe II. $\varkappa_{25} = 0{\cdot}386.10^{-6}$, $\varkappa_0 = 0{\cdot}190.10^{-6}$, daraus $c = 0{\cdot}0413$.

v =	1000	2000	4000
$t = 25°$. $\Lambda_{korr.}$ =	21·32	23·03	24·15
$t = 0°$. $\Lambda_{korr.}$ =	10·64	—	—
Temperaturkoeffizient c =	0·0392	—	—

Versuchsreihe III. Nach dreitägigem Stehenlassen der Lösung; $\varkappa_{25} = 0{\cdot}580.10^{-6}$.

Gelblich. v =	100	500	1000
$t = 25°$. $\Lambda_{korr.}$ =	15·41	21·99	22·80

Versuchsreihe IV. $\varkappa_{25} = 0{\cdot}193.10^{-6}$.

v =	100	200	400	800	1600	∞
$t = 25°$. $\Lambda_{korr.}$ =	18·26	20·19	21·92	23·33	24·27	
Λ_∞ =	27·6	28·6	28·7	27·9		28·2
α =	0·647	0·716	0·777	0·827	0·861	

Aus der Zeit- und Wärmewirkung auf die Lösung, sowie aus dem Auftreten einer Gelbfärbung ergibt sich, dass die beiden Lösungsgenossen eine chemische Wechselwirkung ausüben; wenn man aus der gelblichgefärbten Salzlösung durch Destillation im Vakuum das ursprüngliche farblose Lösungsmittel erhalten will, so scheitert der Versuch: der überdestillierende Ester ist gelb gefärbt und weist eine hohe Eigenleitfähigkeit auf, — durch das Erwärmen bis auf die Siedetemperatur (91—92° bei ca. 10 mm) ist die Menge des gelben Reaktionsproduktes wesentlich gesteigert worden.

Zur Orientierung wurde noch eine Versuchsreihe mit einem ternären Elektrolyten, d. h. mit wasserfreiem Kobaltbromid, $CoBr_2$, angestellt. Dieses Salz löst sich beim gelinden Erwärmen auf und liefert eine tiefblaue Flüssigkeit. Die Versuchstemperatur war 0°, um etwaige chemische Wechselwirkungen möglichst einzuschränken.

Versuchsreihe V.

$^1/_1 CoBr_2 = 219{\cdot}9$.

$t = 0°$. $v =$	100	200	400	800	1600
$\Lambda_{unkorr.} =$	2·25	2·45	2·57	2·69	2·70
$\Lambda_{korr.} =$	2·18	2·30	2·29	2·12	1·59

Der Gang der korrigierten, d. h. der um die Leitfähigkeit des Esters verminderten Λ-Werte zeigt einen abnormen Zustand: die Daten nehmen erst zu, gehen durch ein Maximum und fallen alsdann rapid ab.

Beim Vergleich der dissociierenden Kraft beider Cyanester ergibt sich, 1. dass das erste Glied, der Methylester, ein grösseres Dissociationsvermögen hat, als das nächste homologe Glied, der Äthylester, und 2. dass die Werte für die Leitfähigkeit, bzw. die Grenzwerte Λ_∞ bei dem ersten Ester höher sind, als beim zweiten: der Dissociationsgrad α und der Grenzwert Λ_∞ weisen in einer homologen Reihe der Lösungsmittel beim ersten Gliede ein Maximum auf, um danach allmählich abzunehmen; derselben Regel folgen auch die Dielektrizitätskonstanten ε.

$CH_3CNCOOCH_3$				$CH_2CNCOOC_2H_5$			
$v =$	100	1000	∞	$v =$	100	1000	∞
$\Lambda =$	20·34	24·81	29·5	$\Lambda =$	18·26	23·3	28·2
$\alpha =$	0·69	0·84	1·00	$\alpha =$	0·65	0·83	1·00
$\varepsilon_{20} =$	28·8			$\varepsilon_{20} =$	26·2		

Tabelle 20. **Benzoylessigsäureäthylester,** $C_6H_5CO.CH_2COOC_2H_5$.

Unser Elektrolyt ist in dem Benzoylessigester sehr schwer löslich; die Lösung ist wiederum gelb gefärbt.

Versuchsreihe I. $\varkappa_{25} = 0{\cdot}184.10^{-6}$, $\varkappa_0 = 0{\cdot}072.10^{-6}$, $c = 0{\cdot}062$.

$N(C_2H_5)_4J$. $v =$	500	1000	2000	4000	∞
$t = 25°$. $\Lambda_{korr.} =$	3·32	3·96	4·48	(4·42)	(ca. 8·0)
$t = 0°$. $\Lambda_{korr.} =$	1·10	—	—	—	
Temperaturkoeffizient $c =$	0·081	—	—	—	

Versuchsreihe II. $\varkappa_{25} = 0{\cdot}207.10^{-6}$, $\varkappa_0 = 0{\cdot}0989.10^{-6}$, $c = 0{\cdot}043$.

$N(C_2H_5)_4J$. $v =$	500	1000	2000	∞
$t = 25°$. $\Lambda_{korr.} =$	3·15	3·34	3·81	(ca. 7)
$t = 0°$. $\Lambda_{korr.} =$	1·01	—	1·11	
Temperaturkoeffizient $c =$	0·086	—	0·097	

Für diese Versuchsreihe wurde die Lösung ohne Wärmezufuhr bewirkt.

Es fällt hier auf, dass die Werte für die molekulare Leitfähigkeit von sehr geringer Grössenordnung sind, dagegen kommt den Temperaturkoeffizienten ein enorm hoher Wert zu. Die Kleinheit der abgelesenen Werte, die augenscheinliche Labilität der Lösung und der grose Einfluss der Temperatur auf die Messungsergebnisse machen es erklärlich, dass die Leitfähigkeitsbestimmungen und parallel damit die Extrapolation von Λ_∞ mit erheblichen Ungenauigkeiten verknüpft sind.

Tabelle 21. **Malonsäuredimethylester,** $CH_2(COOCH_3)_2$.

Ähnlich dem vorigen Ester besitzt auch Malonsäuredimethylester als Lösungsmittel für Salze nur ein beschränktes Anwendungsgebiet. So liess sich vom Tetraäthylammoniumjodid, das feinst gesiebt war, selbst bei andauerndem Schütteln und gelindem Erwärmen nur die Konzentration $v = 1000$ Liter als höchst erreichbare herstellen.

Zur allgemeinen Orientierung über die hier herrschende Grössenordnung der Leitfähigkeitswerte seien nur zwei Versuchsreihen mitgeteilt.

Versuchsreihe I. $\varkappa_{25} = 0{\cdot}120.10^{-6}$, $\varkappa_0 = 0{\cdot}0794.10^{-6}$, daraus $c = 0{\cdot}0202$.

$N(C_2H_5)_4J$ gibt eine gelbe Lösung.

$v =$	1000	2000	4000	8000	16000	∞
$t = 25°$. $\Lambda_{korr.} =$	7·93	10·22	12·54	15·54	17·38	
($\Lambda_\infty =$	19	21·5	27·0	25		30?)
$t = 0°$. $\Lambda_{korr.} =$	4·63	—	—	—	—	
Temperaturkoeffizient $c =$	0·0285	—	—	—	—	

Versuchsreihe II.

$^1/_1 CoBr_2$ löst sich beim Erwärmen zu einer tiefblauen Flüssigkeit, jedoch bleibt eine geringe Trübung nach.

$v =$	100	400
$t = 0°$. $\Lambda_{korr.} =$	0·56	0·82

Tabelle 22.

l-Äpfelsäuredimethylester, $\begin{matrix} CH_2.COOCH_3 \\ | \\ CHOH.COOCH_3 \end{matrix}$; $\varkappa_0 = 0{\cdot}298 \times 10^{-6}$.

Auch hier sollten nur orientierende Beobachtungen ausgeführt werden; zudem erwiesen sich die Leitfähigkeiten als so gering, dass die gewählte Methode nicht dem erstrebten Ziele zuführen konnte.

$N(C_2H_5)_4J$ löst sich beim Erwärmen auf und bildet eine gelbgefärbte Lösung.

	$v =$	100	1000
$t = 0°$.	$\Lambda_{korr.} =$	0·33	0·55

B. Anorganische Ester.

Tabelle 23. **Salpetersäureäthylester,** $NO_2-O-C_2H_5$.

Dem Salpeteräther kommt Salzen gegenüber ein sehr geringes Lösungsvermögen zu; Tetraäthylammoniumjodid löst sich noch relativ am leichtesten, aber auch von dem feinstgepulverten Salz kann nur eine verdünnte Lösung hergestellt werden: bei längerer Berührung des Salzes mit dem Ester beträgt $v = 800$ Liter. Wasserfreies Kobaltbromid löst sich nicht, wenigstens bleibt das Solvens farblos. Sublimiertes Aluminiumchlorid wird gelöst, aber gelatinöse Flocken traten in der Flüssigkeit auf.

Versuchsreihe I. $\varkappa_0 = 0{\cdot}44.10{-}6$.

$N(C_2H_5)_4J$: Die Ausgangslösung $v = 100$ wurde durch Erwärmen hergestellt, wobei ein kleiner ungelöster Rückstand auch durch Erhitzen nicht beseitigt werden konnte. Die Flüssigkeit war rotbraun gefärbt und ging beim weitern Verdünnen in eine rosagefärbte Lösung über.

$t = 0°$.	$v =$	ca. 100	ca. 200	ca. 400	ca. 800
	$\Lambda_{korr.} =$	36·59	52·80	64·80	72·30

Versuchsreihe II. $\varkappa_{25} = 0{\cdot}290.10{-}6$, $\varkappa_0 = 0{\cdot}226.10{-}6$, daraus $c = 0{\cdot}0113$.

$N(C_2H_5)_4J$: Durch Erwärmen wurde eine Lösung $v = 200$ bereitet, dabei verblieb ungelöst eine ganz geringe Menge feinsten Pulvers. Die Flüssigkeit war intensiv gelb gefärbt mit einem deutlichen Stich ins Rote; mit der Verdünnung wird die Lösung blass gelbrot.

	$v =$	200	400	800	1600	3200	∞
$t = 25°$.	$\Lambda_{korr.} =$	66·05	86·89	97·36	105·85	112·2	
	$\Lambda_\infty =$	(167)	138	139	137		138
Daraus:	$\alpha =$	0·50	0·63	0·70	0·77	0·81	1·00
$t = 0°$.	$\Lambda_{korr.} =$	52·36	—	—	—	86·30	
Temperaturkoeff.	$c =$	0·0105	—	—	—	0·0120	

Versuchsreihe III. $\varkappa_{25} = 0{\cdot}528.10^{-7}$.

Der Ester war mit Wasser und nachher mit geglühter Pottasche behandelt worden, um Spuren von Stickoxyden zu beseitigen. Sofort nach dem Destillieren wurde die Lösung bereitet, und zwar ohne äussere Wärmezufuhr, durch 18 stündiges Stehenlassen im Thermostaten bei 25°.

$N(C_2H_5)_4J$:	v =	800	1600	3200	
$t = 25°$.	$\Lambda_{korr.}$ =	77·72	90·38	101·5	

Versuchsreihe IV. $\varkappa_{25} = 0{\cdot}669.10^{-7}$.

$N(C_2H_5)_4J$: Die Lösung wurde durch mehrstündiges Schütteln des feinstgepulverten Salzes mit dem Solvens bereitet: wie die vorige Lösung war sie farblos. Im Gegensatz zu der III. Versuchsreihe wurde ein Widerstandsgefäss mit unplatinierten Elektroden benutzt.

$t = 25°$.	v =	800	1600	3200	6400	∞
	$\Lambda_{korr.}$ =	78·93	90·80	101·2	109·3	
Dazu III. Versuchsreihe:	$\Lambda_{korr.}$ =	77·72	90·38	101·5	—	
im Mittel	Λ =	78·33	90·59	101·4	109·3	
	Λ_∞ =	138	143	139		140
$t = 25°$.	α =	0·56	0·65	0·72	0·78	1·00

Die Lösungen in Äthylnitrat weisen gewisse Anomalien auf; da die Löslichkeit des Salzes gering ist, so wurde zur Beförderung der Auflösung Wärme zu Hilfe genommen. Hierdurch aber tritt eine Veränderung der Lösung ein, was sich an dem Auftreten einer Gelb- und Rosafärbung, sowie an den Zahlen für Λ_v deutlich erkennen lässt. Da der Grenzwert Λ_∞ in beiden Fällen nur wenig beeinflusst wird ($\Lambda_\infty = 138 - 140$), so äussert sich jener chemische Vorgang innerhalb der Lösung im Gang der α-Werte. Die Dissociationsgrade sind daher mit einer relativ grossen Unsicherheit behaftet.

Tabelle 24. **Symmetrisches Diäthylsulfit,** $SO{<}^{OC_2H_5}_{OC_2H_5}$.

Das Kahlbaumsche Präparat wurde wiederholt einer fraktionierten Destillation unterworfen: der Siedepunkt war 158·5—158·6° bei 750 mm.

Versuchsreihe I. $\varkappa_{25} = 0{\cdot}412.10^{-6}$.

$N(C_2H_5)_4J$ erwies sich in diesem Solvens als schwer löslich; um die Verdünnung $v = 400$ zu bereiten, musste nach vierstündigem, vergeblichem Schütteln die nachgebliebene Menge des Salzes mit der gelbgefärbten Lösung im Wasserbade erwärmt werden: hierbei trat Entfärbung der Lösung ein.

$t = 25°$.	v =	400	800	1600	3200
	$\Lambda_{korr.}$ =	25·3	31·5	37·8	45·3

Da die anfängliche Gelbfärbung und die Entfärbung der Lösung durch Erwärmen einen augenscheinlichen Umwandlungsprozess in der Lösung anzeigten, wurde in einer neuen Versuchsreihe die Wärmewirkung eliminiert.

Versuchsreihe II. $\varkappa_{25} = 0{\cdot}346.10^{-6}$, $\varkappa_0 = 0{\cdot}206.10^{-6}$, daraus $c = 0{\cdot}027$.

Zum Ausgangspunkt wurde eine Lösung $v = 1000$ Liter angestrebt. Die Auflösung wurde durch 20stündiges Schütteln im Thermostaten bei 25° erreicht, wobei eine gelbe Solution resultierte. Diese lieferte folgende Daten:

	$v =$	1000	2000	4000	8000	∞
$t = 25°$.	$\Lambda_{korr.} =$	38·18	46·04	52·16	57·00	
	$\Lambda_\infty =$	76·3	75·8	75·6		76
$t = 0°$.	$\Lambda_{korr.} =$	29·91	—	39·13	—	55
Temperaturkoeff.	$c =$	0·0111	—	0·0133	—	0·0153
$t = 25°$.	$\alpha =$	0·50	0·61	0·69	0·75	1·00

Beim Vergleich der beiden Versuchsreihen erkennen wir unschwer, einen wie bedeutenden Einfluss die Art der Bereitung der Lösung auf die Grösse und den Gang der Λ-Werte ausüben kann. Da der Ester unzersetzt destilliert, die Erwärmung aber unterhalb des Siedepunktes gehalten wurde, so sollte man eine Wechselwirkung zwischen dem Neutralsalz und dem neutralen Ester nicht ohne weiters als möglich hinstellen, — tatsächlich findet dieselbe aber statt.

Da die Kenntnis der Dielektrizitätskonstante für den Ester von Bedeutung war, so wurde auch eine Ermittlung dieser Konstante bei 20° vorgenommen[1]). Sie ergab sich gleich:

$$\varepsilon_{20} = 16{\cdot}0.$$

Tabelle 25. **Asymmetrisches Diäthylsulfit,** $C_2H_5SO_2OC_2H_5$.

Das Kahlbaumsche Präparat wurde im Vakuum einer wiederholten fraktionierten Destillation unterworfen (Siedepunkt — 93° bei ca. 10 mm). Die spezifische Leitfähigkeit des zum Lösen verwandten Esters betrug:

$$\varkappa_{25} = 0{\cdot}496.10^{-6},$$
$$\varkappa_0 = 0{\cdot}300.10^{-6}, \text{ daraus } c = 0{\cdot}0261.$$

Tetraäthylammoniumjodid, $N(C_2H_5)_4J$, löst sich in dem asymmetrischen Diäthylsulfit leichter als in dem symmetrischen Ester und gibt eine gelbe Lösung.

[1]) Über das Verfahren vergl. Walden, Diese Zeitschr. **46**, 173 (1903).

Versuchsreihe I.

		v =	400	800	1600	3200	6400	∞
Gelb.	$t = 25°$.	$\Lambda_{korr.}$ =	24·60	24·96	25·12	25·38	(25·21)	26·4
	$t = 0°$.	$\Lambda_{korr.}$ =	13·58	—	—	13·98	—	14·4
	Temperaturkoeff.	c =	0·0325	—	—	0·0327	—	0·0333

Die eben tabellierte Lösung wurde beim zwölfstündigen Stehen im Thermostaten farblos; die zeitliche Veränderung der Flüssigkeit äussert sich auch in den Daten für die Leitfähigkeit, wie aus der nachstehenden Versuchsreihe ersichtlich wird.

Versuchsreihe II.

Farblos.	$t = 25°$.	v =	400	800
		$\Lambda_{korr.}$ =	24·09	24·74

Zusammenstellung der Resultate für $N(C_2H_5)_4J$ bei 25°.

	v =	400	800	1600	3200	6400	∞
	Λ_1 =	24·60	24·96	25·12	25·38	(25·21)	
	Λ_2 =	24·09	24·76	—	—	—	
im Mittel	Λ =	24·35	24·85	25·12	25·38	—	
	Λ_∞ =	26·7	26·3	26·2			26·4
Daraus:	α =	0·92	0·94	0·95	0·96	(0·96)	1·00

Behufs vollständigerer Vergleichung mit dem symmetrischen Ester war auch im vorliegenden Fall erwünscht, die Dielektrizitätskonstante des asymmetrischen Diäthylsulfits zu bestimmen. Dieselbe ergab sich bei 20°:

$$\varepsilon_{20} = 38{\cdot}6.$$

Tabelle 26. **Schwefelsäuredimethylester**, $SO_2{<}^{OCH_3}_{OCH_3}$.

Der Kahlbaumsche, im Vakuum frisch destillierte Ester besass eine spezifische Leitfähigkeit:

$\varkappa_{25} = 0{\cdot}3085.10^{-6}$, $\varkappa_0 = 0{\cdot}1644.10^{-6}$, daraus $c = 0{\cdot}0350$.

Dieser Ester löste Tetraäthylammoniumjodid, $N(C_2H_5)_4J$, relativ leicht auf und ergab eine farblose Lösung.

		v =	200	400	800	1600	3200	∞
$t = 25°$.		$\Lambda_{korr.}$ =	35·51	37·69	38·72	39·60	40·39	
		Λ_∞ =	40·0	43·0	43·0	43·0		43
Daraus:		α =	0·83	0·88	0·90	0·92	0·94	1·00
$t = 0°$.		$\Lambda_{korr.}$ =	22·56	—	—	—	25·71	28
Temperaturkoeff.		c =	0·0230	—	—	—	0·0228	0·0214

Nebenbei sei daran erinnert, dass die ionisierende Kraft des Schwefelsäuredimethylesters von mir bereits früher untersucht worden ist[1]). Anschliessend wurde auch der Schwefelsäurediäthylester geprüft.

[1]) Walden, Zeitschr. f. anorg. Chemie **29**, 388 (1902).

Tabelle 27. **Schwefelsäurediäthylester**, $SO_2{<}^{OC_2H_5}_{OC_2H_5}$.

Das Kahlbaumsche Präparat wurde im Vakuum einer fraktionierten Destillation unterworfen; Siedepunkt 110—111° bei ca. 25 mm. Die spezifische Leitfähigkeit betrug: $\varkappa_{25} = 0{\cdot}263.10^{-6}$, $\varkappa_0 = 0{\cdot}164.10^{-6}$, daraus $c = 0{\cdot}0241$.

Zu den Versuchen wurde Tetraäthylammoniumjodid, $N(C_2H_5)_4J$, benutzt; die Auflösung geschieht weniger leicht als beim Dimethylester; die ohne Wärmezufuhr und nur durch Schütteln bewirkte Ausgangslösung ($v = 200$) war farblos.

Versuchsreihe I.

v =	200	400	800	1600	3200
$t = 25°$. $\Lambda_{korr.}$ =	30·15	33·34	35·44	36·21	36·63
$t = 0°$. $\Lambda_{korr.}$ =	18·84	—	—	—	22·18
Temperaturkoeff. c =	0·0240	—	—	—	0·0261

Versuchsreihe II.

v =	200	400	800	1600	3200	∞
$t = 25°$. $\Lambda_{korr.}$ =	30·25	33·60	35·60	36·68	37·22	**43**
$t = 0°$. $\Lambda_{korr.}$ =	18·96	—	—	—	22·96	**26**
Temperaturkoeff. c =	0·0238	—	—	—	0·0248	0·0261

Zusammenstellung der Resultate für $N(C_2H_5)_4J$ bei 25°.

v =	200	400	800	1600	3200	∞
Λ_1 =	30·15	33·34	35·44	36·21	36·63	
Λ_2 =	30·25	33·60	35·60	36·68	37·22	
im Mittel Λ =	30·20	33·47	35·52	36·45	36·93	
Λ_∞ =	46	43	40	39		**43**
α =	0·70	0·78	0·83	0·85	0·86	1·00

Als letzten Ester geben wir den Borsäuretrimethylester.

Tabelle 28. **Borsäuretrimethylester**, $B{<}^{OCH_3}_{OCH_3}_{OCH_3}$.

Der Kahlbaumsche Ester besass nach dem Fraktionieren die folgende Eigenleitfähigkeit:

$\varkappa_{25} = 0{\cdot}62.10^{-6}$, $\varkappa_0 = 0{\cdot}49.10^{-6}$, daraus $c = 0{\cdot}106$.

Tetraäthylammoniumjodid, $N(C_2H_5)J_4$, löst sich in Borsäuretrimethylester zu einer farblosen Flüssigkeit.

v =	200	400	800	1600	3200	∞
$t = 25°$. $\Lambda_{korr.}$ =	10·16	12·98	16·52	21·21	27·38	
Λ_∞ =		30	39	51		(ca. 188)
$t = 0°$. $\Lambda_{korr.}$ =	8·66	—	—	—	23·39	
Temperaturkoeff. c =	0·0069	—	—	—	0·0068	

Der aufsteigende Gang der Λ-Werte weist auf die Mitwirkung besonderer Faktoren hin; die Extrapolation des Grenzwertes der Leitfähigkeit erschien daher unmöglich. Die mitgeteilten Daten dienen nur zur Orientierung über die Grösse der Λ-Werte und der Temperaturkoeffizienten.

Nunmehr wollen wir die an den elf Estern gewonnenen Daten übersichtlich ordnen, um nachzusehen, welchen Einfluss die Konstitution der betreffenden Solvenzien auf die dissociierende Kraft ausübt, sowie um den eventuellen Zusammenhang der letztern mit dem Associationsfaktor und der Dielektrizitätskonstante jedes einzelnen Lösungsmittels zu ermitteln. Zu diesem Behuf erschien es empfehlenswert, die Ester nach ihrem absteigenden Dissociationsvermögen aufzuführen.

Associationsfaktor		Dielektrizitätskonstante	Grenzwert Λ_∞ bei 25°	Dissociationsgrad für $N(C_2H_5)_4J$ bei 25° und v =		
nach *Traubes* vol. Meth.	nach *Longinescu*			100 Liter	1000 Liter	2000 Liter
		1. Asym. Schwefligsäurediäthylester:				
—	(0·9)	38·6[1]	26·4	—	94%	95%
		2. Schwefelsäuredimethylester:				
—	(0·9)	46·5[1]	43	—	90·5	93
		3. Schwefelsäurediäthylester:				
—	0·9	—	43	—	84	86
		4. Cyanessigsäuremethylester:				
(1·5)	—	28·8[1]	29·5	69%	84	87
		5. Cyanessigsäureäthylester:				
(1·32)	—	26·2[1] 26·7 23	28·2	65	83	87
		6. Salpetersäureäthylester:				
(0·98—1·2)	0·9	19·4[1] 17·7	140, bzw. 138	—	58, bzw. 72	67, bzw. 78
		7. Sym. Schwefligsäurediäthylester:				
—	0·9	16·5[1]	76	—	50	61
		8. Benzoylessigsäureäthylester:				
(1·1)	—	11·0 14·3[1]	ca. 8	—	50	ca. 56
		9. Malonsäuredimethylester:				
(1·35)	(0·9)	10·3[1]	ca. 30	—	—	ca. 34
		10. Äpfelsäuredimethylester:				
—	(0·9)	9·3[1] 10·0	—	—	—	—
		11. Borsäuretrimethylester:				
—	—	8·0[1]	— (ca. 188)	—	— (9%)	(12%)

[1]) Die mit [1]) bezeichneten Dielektrizitätskonstanten sind von mir wiederholt an reinen Substanzen ermittelt worden.

Beim Durchmustern dieser Tabelle müssen wir zuallererst konstatieren, dass die Ester Dissociatoren sind, deren dissociierende Kraft jedoch innerhalb sehr weiter Grenzen schwankt; so beträgt z. B. beim Schwefelsäuredimethylester der Dissociationsgrad ($v = 2000$) 93%, während beim Malonsäuredimethylester derselben Verdünnung eine Ionenspaltung von nur ca. 35% entspricht. Die Konstitution des betreffenden Esters spielt also hierbei eine grosse Rolle. Verfolgen wir diesen Faktor etwas weiter, so erkennen wir, dass es die Sulfogruppe $\leftarrow SO_2O\rightarrow$ ist, welche in hervorragendem Masse Träger der dissociierenden Kraft ist: die beiden Ester der Schwefelsäure, sowie der asymmetrische Schwefligsäureester, $C_2H_5—SO_2OC_2H_5$, beweisen diese Folgerung, — es sei noch daran erinnert, dass auch die freie Schwefelsäure, H_2SO_4 (oder $HOSO_2OH$), und das Sulfurylchlorid, $ClSO_2Cl$, erheblich ionisieren können[1]). Weniger ausgeprägt wirkt die schweflige Säure, bzw. deren symmetrische Ester (vergl. 7), — auch hierbei sei ins Gedächtnis gerufen, dass sogar Schwefligsäureanhydrid, SO_2, und Thionylchlorid, $SOCl_2$, starke Dissociatoren sind[2]). Gerade der Fall der beiden isomeren Schwefligsäurediäthylester zeigt die evidente Rolle der Konstitution, indem der normale Ester (7) eine ganz andere dissociierende Kraft besitzt, als der asymmetrische Ester (vergl. 1).

Ferner zeigt der Salpetersäureäthylester, dass der Salpetersäuregruppe $\leftarrow ONO_2$ ein relativ starkes Dissociationsvermögen zukommt: bekannt ist ja, dass die freie Salpetersäure, $H—ONO_2$ (nach Bourgoin), ein sehr guter Dissociator ist.

Von den organischen Estern befördern nun diejenigen Verbindungen eine starke Dissociation, welche das Cyanradikal enthalten, also die beiden Cyanessigsäureester (4 und 5), während die andern Ester mit labilen, chemisch reaktionsfähigen Atomen, wie z. B. Malonsäuredimethylester (9) und Benzoylessigsäureäthylester (vergl. 8) als Dissociatoren weit hinter den Cyanestern zurückstehen. Eine noch geringere Tendenz zur Dissociation der gelösten Salze kommt dem Äpfelsäureester (vergl. 10) zu.

Ist demnach einerseits die dissociierende Kraft der verschiedenen Ester augenscheinlich durch das Vorhandensein gewisser Atome und Gruppen gegeben, so wird sie anderseits modifiziert durch die Natur, bzw. Komplexheit der Kohlenwasserstoffradikale, die mit diesen Gruppen kombiniert werden: wir beobachten hier die allgemein gültige Regel,

[1]) Walden, Zeitschr. f. anorg. Chemie **25**, 215ff. (1900); **29**, 381ff. (1902); **30**, 145 (1902).

[2]) Walden, Ber. d. d. chem. Ges. **32**, 2862 (1899).

dass in den homologen Reihen, bei fortschreitender Substitution des Wasserstoffatoms durch Methyl, Äthyl usw., das Dissociationsvermögen um so geringer ist, je komplexer das organische Radikal wird, der Dissociationsgrad ist am grössten bei der Wasserstoffverbindung und nimmt alsdann ab, $H > CH_3 > C_2H_5$ usw. Wir sehen solches z. B. in der Reihe: $SO_2(\underline{OH})_2 > SO_2(\underline{OCH_3})_2 > SO_2(\underline{OC_2H_5})_2$,

ferner: $CH_2CN.COO\underline{CH_3} > CH_2CNCOO\underline{C_2H_5}$.

Fragen wir uns jetzt, in welcher physikalischen Eigenschaft diese durch konstitutive Faktoren bedingte dissociierende Kraft sich derart widerspiegelt, dass wir sie zur Diagnose der letztern verwenden können? Die einzige Eigenschaft, die wir der Tabelle entnehmen und zu dem gedachten Zweck benutzen können, bezieht sich auf die Dielektrizitätskonstante ε: es besteht ein nahezu ausnahmsloser Parallelismus zwischen den Grössen der Dissociation α und der Dielektrizitätskonstanten ε; je erheblicher — bei gleichbleibender Verdünnung — die Dissociation in den verschiedenen Lösungsmitteln ist, um so grösser sind die ε-Werte für die entsprechenden Solvenzien. Es findet demnach die von J. J. Thomson und W. Nernst (1893) ausgesprochene Regel in dieser Klasse von ionisierenden Medien ihre volle Bestätigung. Umgekehrt können wir nun diesen kausalen Zusammenhang heranziehen, um für ein Solvens, dessen dissociierende Kraft uns durch die α-Werte gegeben, dessen ε-Wert aber unbekannt ist, die Dielektrizitätskonstante approximativ zu ermitteln; da z. B. die Dissociationsgrade des Schwefelsäurediäthyl- und des Cyanessigsäuremethylesters nur wenig voneinander abweichen, die Dielektrizitätskonstante des Methylesters aber $\varepsilon = 28{\cdot}8$ beträgt, so lässt sich für den Schwefelsäurediäthylester die Konstante $\varepsilon =$ ca. 30 als wahrscheinlich extrapolieren.

Was nun die Bedeutung der Associationsgrade der Solvenzien für ihre dissociierende Kraft betrifft, so lässt sich aus der Tabelle entnehmen, dass der Associationsfaktor ganz belanglos für die Grösse der Ionenspaltung ist: die tabellierten Ester repräsentieren (nach Longinescu) nichtassociierte Flüssigkeiten, sie dissociieren aber das gelöste Salz $N(C_2H_5)_4J$ weitgehend; das eine nichtassociierte Medium (z. B. 7) spaltet dabei den Elektrolyten (bei $v = 1000$) zu 50 %, während das andere ebenfalls nicht polymerisierte Solvens (z. B. 2 und 3) eine Dissociation zu 90 % bewirkt[1]).

[1]) Nebenbei sei bemerkt, dass die Angaben über die Associationsfaktoren den weitesten Schwankungen unterliegen, je nachdem die Methode gewählt worden war;

Die weiteste Diskrepanz untereinander ergaben schliesslich die Werte für die maximale Leitfähigkeit Λ_∞; für dasselbe Salz bei der gleichen Temperatur bewegt sich der Grenzwert Λ_∞ zwischen 8 bis 140 Einheiten; er schwankt je nach dem Typus und der Natur jedes einzelnen Lösungsmittels. Es sind daher die Grenzwerte Λ_∞ engstens verknüpft mit dem betreffenden lösenden Individuum; und es ist eine Aufgabe späterer Betrachtungen, nachzusehen, welche spezifischen Eigenschaften des Lösungsmittels mit der Grösse der Leitfähigkeitswerte in einer ursächlichen Wechselbeziehung stehen.

VII. Abschnitt. **Amide und Amine.**

Auf ihre ionisierende Tendenz wurden geprüft: Formamid, Phenylhydrazin und Chinolin.

Tabelle 29. **Formamid,** $HCONH_2$.

Diese Flüssigkeit erschien in vielfacher Hinsicht für die Ziele der von mir unternommenen Untersuchungsserie besonders beachtenswert. Durch qualitative Versuche war von mir gefunden worden, dass Formamid hinsichtlich der Lösungsphänomene dem Wasser sehr ähnlich sich verhält: gleich Wasser ist Formamid unlöslich (bzw. sehr schwer löslich) in Benzol, absolutem Äther, Nitrobenzol u. a.; — gleich dem Wasser löst es leicht Alkohole (Wasser), Aceton, Acetonitril u. a.; und schliesslich löst es — gleich dem Wasser — zahlreiche anorganische Salze, wobei die Lösung derselben die gleiche charakteristische Färbung besitzt wie in Wasser (z. B. $CoCl_2$ gibt in Formamid eine rote Lösung). Als diese Analogie mit dem Solvens Wasser weiter verfolgt wurde, gelangte ich zu der überraschend grossen Dielektrizitätskonstante $\varepsilon_{20} = > 84$[1]), — hierdurch erschien das Formamid in der Grösse des Ionisierungsvermögens dem Wasser an die Seite gestellt. Um nun weiter die Analogie an der Hand der Leitfähigkeitsmessungen zu prüfen, musste die enorm grosse Eigenleitfähigkeit des Formamids beseitigt, d. h. das letztere möglichst rein dargestellt werden. Mit welchen Schwierigkeiten diese Arbeit verknüpft ist, habe ich schon früher mitgeteilt[1]). Hierbei wurde wohl das bisher reinste Formamid isoliert, da es entgegen den Literaturangaben einen Schmelzpunkt von $+1{\cdot}82^0$ besass.

An diesem reinen Formamid wurden — neben den Bestimmungen der innern Reibung, über welche in der nächsten Abhandlung berichtet

so z. B. findet sich für die obenerwähnte Schwefelsäure, H_2SO_4, folgende Auswahl von Associationsfaktoren:

1·43 (*Longinescu*), 1·98 (*Vaubel*), 4 (*Vernon*), 32 (*Ramsay*).

[1]) Walden, Diese Zeitschr. **46**, 175. 145 (1903).

werden wird — auch noch Molekulargewichtsbestimmungen in wässeriger Lösung durchgeführt. Der hohe Siedepunkt des Formamids (118—119° im Vakuum bei ca. 18 mm) und die Analogie mit dem Verhalten des Wassers liessen es mir als sicher erscheinen, dass dem Körper $HCONH_2$ nicht die einfache, sondern eine erheblich polymerisierte Form $(HCONH_2)_x$ zukommt. Die kryoskopischen Messungen in Wasser wurden von Herrn Dr. v. Zawidzki bereitwilligst ausgeführt und ergaben ein negatives Resultat.

$HCONH_2$, Mol-Gew. = 45·0.

H_2O	$HCONH_2$	Gefriertemperatur	Mol-Gew. gef.
13·64	0	4·796°	—
13·64	0·2416	4·060	44·5
13·64	0·7094	2·660	45·1

Die letzte Lösung wurde fast bis zum Sieden erhitzt, um nachzuschauen, ob eine Hydratierung und Salzbildung des Formamids stattfindet: nachher wurde der Gefrierpunkt bestimmt:

13·64	0·7094	2·660°	45·1

Also ist der Körper auch beim Sieden der wässerigen Lösung beständig.

Leitfähigkeitsmessungen.

Versuchsreihe I. $\varkappa_{25} = 9{\cdot}50.10^{-5}$.

$N(C_2H_5)_4J$ gibt eine farblose Lösung.

	v =	100		200	400	800	∞
$t = 25°$.	$\varkappa'_{25}$ =	$34{\cdot}50.10^{-5}$		$22{\cdot}50.10^{-5}$	$16{\cdot}16.10^{-5}$	$12{\cdot}91.10^{-5}$	
	$\varkappa'_{25} - \varkappa_{25}$ =	$25{\cdot}00.10^{-5}$		$13{\cdot}00.10^{-5}$	$6{\cdot}66.10^{-5}$	$3{\cdot}41.10^{-5}$	
	$\Lambda_{korr.}$ =	25·00		26·00	26·64	27·28	
	Λ_∞ =		29·8		29·1	29·7	29·5
Daraus:	α =	0·85		0·88	0·90	0·925	

Diese Daten beanspruchen aber nur eine bedingte Bedeutung, sie stellen Mittelwerte dar, um welche — je nach der Reinheit des Formamids — die Λ-Werte schwanken.

Versuchsreihe II. $\varkappa_{25} = 3{\cdot}87.10^{-5}$, $\varkappa_0 = 1{\cdot}80.10^{-5}$, daraus $c = 0{\cdot}04$.

	v =	100	1000	2000	∞
$t = 25°$.	$\varkappa' - \varkappa$ =	$23{\cdot}3.10^{-5}$	2·44	1·22	
	$\Lambda_{korr.}$ =	23·30	24·4	24·4	25
$t = 2°$.	$\Lambda_{korr.}$ =	11·65	—	—	
	c =	0·0435			
	α =	0·93	0·98	0·98	

Formamid als ionisierendes Lösungsmittel stellt jedenfalls einen Körper dar, welcher viele bemerkenswerte Eigenschaften hat; ein grosses Lösungsvermögen und die grosse dissociierende Kraft Salzen gegenüber hat Formamid gemeinsam mit dem Wasser, dagegen hat es in mancher

Beziehung gewisse Vorzüge vor dem letztern, und es lässt sich wohl denken, dass für elektrolytische Probleme (z. B. Ausscheidung reaktionsfähiger Metalle aus der Lösung) dem Formamid als Solvens noch eine praktische Bedeutung zukommen wird.

Tabelle 30. **Phenylhydrazin**, $C_6H_5NH.NH_2$.

Diese Substanz wurde nur zwecks allgemeiner Orientierung und vorübergehend untersucht, da eine Stichprobe sehr kleine Leitfähigkeitswerte und offenbar eine sehr geringe Dissociationskraft ergab.

$N(C_2H_5)_4J$: $t = 25°$.	$v =$	100	400
	$\Lambda_{\text{unkorr.}} =$	0·400	0·433

Tabelle 31. **Chinolin**, C_9H_7N.

Das über *KOH* destillierte Produkt zeigte $\varkappa_0 = 0{\cdot}38.10^{-6}$. Es löste verschiedene anorganische Salze (z. B. KJ, HgJ_2, CdJ_2, $HgCl_2$) und gibt mit $CuBr_2$ (wasserfrei) und $FeCl_3$ (wasserfrei) gelbe, mit $CoBr_2$ (wasserfrei) blaue (mit grünlicher Nuance) Lösungen.

Geprüft wurde das Verhalten eines binären und eines ternären Salzes.

$AgNO_3$: farblose Lösung.

	$v =$	50	100	200	400	800
$t = 0°$.	$\Lambda_{\text{korr.}} =$	1·72	1·81	2·06	2·36	2·69

$^1/_1 CoBr_2$: grünlichblaue Lösung; $t = 0°$, $v = 100$, $\Lambda_{\text{unkorr.}} = 0{\cdot}064$.

Beide Basen — Phenylhydrazin und Chinolin — ergaben als Lösungsmittel für das Leitvermögen gelöster Elektrolyte Λ-Werte von geringer Grössenordnung; während binäre Elektrolyte (Salze) in dem Chinolin eine deutliche Dissociation aufweisen, sind ternäre Salze praktisch undissociiert.

Zum Schluss stellen wir für die abgehandelten drei Solvenzien einige physikalische Daten zusammen:

Lösungsmittel:	Dielektrizitätskonstante	Associationsgrad	Elektrolytische Dissociationskraft
Formamid, $(HCONH_2)_x$	> 84 (*Walden*)	associiert (*Walden*)	Sehr gross ($v = 100$, $\alpha = 0{\cdot}93$)
Chinolin, C_9H_7N	8·9 (*Turner*) 8·8 (*Schlundt*)	0·81 (*Ramsay* u. *Shields*) 1·30 (*Longin.*) 1·44 (*Traube*)	Messbar
Phenylhydrazin, $C_6H_5NH.NH_2$	7·1 (*Turner*)	—	Sehr gering

VIII. Abschnitt. **Nitrile.**

Von dieser Körperklasse wurden mehrere Vertreter auf ihr Dissociationsvermögen untersucht. Sie stellen relativ leicht zugängliche Stoffe

dar und lösen Salze, auch Metallsalze, im allgemeinen in genügender Menge. Bekannt ist ferner die Fähigkeit der Nitrile, zahlreiche kristallinische Molekularverbindungen zu liefern. Sie haben den Charakter schwacher Basen, was einerseits durch physikochemische Messungen zahlenmässig weiter verfolgt worden ist, anderseits aber durch die Herstellung von Salzen mit (komplexen) Säuren (A. v. Baeyer) dargetan werden konnte.

Die spezifische Rolle des Cyanradikals liess sich studieren, indem sowohl Fett-, als auch aromatische Verbindungen zu den Messungen benutzt wurden. Des weitern wurde die Frage nach der dissociatorischen Wirkung von mehrern Cyangruppen, sowie von Cyan- und Hydroxylgruppen in ein und demselben Medium verfolgt.

Nachstehend werden abgehandelt: Acetonitril, Propionitril, Benzonitril, Benzylcyanid, Äthylencyanid, Glykolsäurenitril, Milchsäurenitril.

Tabelle 31. **Acetonitril**, CH_3CN.

Die binären Salze der quaternären Ammoniumbasen, sowie die Halogenverbindungen des Kaliums, Natriums u. a. lösen sich in Acetonitril zu farblosen Flüssigkeiten. Die absoluten Werte der Leitfähigkeiten sind sehr gross und übertreffen solche in wässerigen Lösungen nahezu ums Doppelte.

A. Tetraäthylammoniumjodid, $N(C_2H_5)_4J$, Mol.-Gew. = 257·05.

Versuchsreihe I. $\varkappa_{25} = 0{\cdot}368.10^{-5}$.

$t = 25°$.	v =	200	500	1000	2000	4000
	$\Lambda_{unkorr.}$ =	166·2	176·5	184·3	191·4	200·2
	$\Lambda_{korr.}$ =	165·5	174·6	180·6	184·0	185·4

Versuchsreihe II. $\varkappa_{25} = 0{\cdot}535.10^{-6}$.

$t = 25°$.	v =	100	200	500	1000	2000	4000	8000
	$\Lambda_{unkorr.}$ =	141·80	160·98	172·22	180·6	184·7	189·9	192·9
	$\Lambda_{korr.}$ =	141·75	160·88	171·95	180·1	183·6	187·7	188·6

Zusammenfassung beider Reihen (verdünnte Lösungen).

$t = 25°$.	v =	100	200	500	1000	2000	4000	8000	∞
I. Reihe:	Λ =	—	165·5	174·6	180·6	184·0	185·4	—	
II. Reihe:	Λ =	141·8	160·9	172·0	180·1	183·6	187·7	188·6	
im Mittel:	Λ =	141·8	163·2	173·3	180·4	183·8	186·5	188·6	
Daraus:	Λ_∞ =		202	208	197	197	197		200
Dissociationsgrad	α =	0·71	0·82	0·87	0·90	0·92	0·93	0·94	1·00

Versuchsreihe III. $\varkappa_{25} = 0{\cdot}509$, $\varkappa_0 = 0{\cdot}399.10^{-5}$, $c = 0{\cdot}0110$.

$v = 800$

$t = 25°$. $\Lambda_{korr.} = 175{\cdot}04$
$t = 0°$. $\Lambda_{korr.} = 139{\cdot}2$
} Temperaturkoeffizient $c = 0{\cdot}0103$.

Versuchsreihe IV. $\varkappa_{25} = 0{\cdot}525.10^{-6}$.

$t = 25°$.	v =	10	20	40	80	160	320
	Λ =	94·8	117·6	132·6	146·2	156·8	164·8

Versuchsreihe V. $\varkappa_{25} = 0{\cdot}257.10^{-6}$.

$t = 25°$.	v =	10	20	40	80	160	320	640
	Λ =	98·0[1])	115·7	131·4	145·0	156·0	164·6	171·6

Zusammenfassung der Λ-Werte für die IV. und V. Reihe (konzentrierte Lösungen):

$t = 25°$.	v =	10	20	40	80	160	320	640	∞
im Mittel:	Λ =	96·4	116·6	132·0	145·6	156·4	164·7	171·6	200
Dissociationsgrad	α =	0·48	0·58	0·66	0·73	0·78	0·82	0·86	1·00

Die Lösungen $v = 10$ repräsentieren nahezu gesättigte Flüssigkeiten.

B. Tetraäthylammoniumbromid, $N(C_2H_5)_4Br$. Mol.-Gew. = 210·19.

Das Salz ist hygroskopisch.

Versuchsreihe I. $\varkappa_{25} = 0{\cdot}193.10^{-6}$.

	v =	102·7	205·4	410·8	821·6	1643·3	3286·6	∞
$t = 25°$.	$\Lambda_{korr.}$ =	142·8	152·9	160·8	166·1	172·4	175·5	
	Λ_∞ =	192	191	187	197	187		191

Versuchsreihe II. $\varkappa_{25} = 0{\cdot}244.10^{-6}$.

$t = 25°$.	v =	200	400	800	1600	3200	6400	∞
	($\Lambda_{unkorr.}$ =	149·1	157·3	165·0	170·3	174·8	179·1)	
	$\Lambda_{korr.}$ =	149·1	157·2	164·8	169·9	174·0	177·5	
	Λ_∞ =	190	193	190	190	191		191
Dissociationsgrad	α =	0·78	0·82	0·86	0·89	0·91	0·93	1·00

C. Tetramethylammoniumjodid, $N(CH_3)_4J$. Mol.-Gew. = 201·01.

$\varkappa_{25} = 0{\cdot}462.10^{-6}$.

$t = 25°$.	v =	200	400	800	1600	3200	6400	∞
	$\Lambda_{unkorr.}$ =	158·6	168·7	176·8	182·8	186·3	189·7	
	$\Lambda_{korr.}$ =	158·5	168·5	176·4	182·1	184·8	186·7	
Daraus:	Λ_∞ =	207	207	203	195	(194)		205
Dissociationsgrad	α =	0·77	0·82	0·86	0·89	0·90	0·91	

D. Jodkalium, KJ. Mol.-Gew. = 166.

Versuchsreihe I. $\varkappa_{25} = 0{\cdot}567.10^{-6}$.

$t = 25°$.	v =	100	200	500	1000	2000	4000	8000	16000
	$\Lambda_{unkorr.}$ =	143·3	157·1	171·4	178·5	183·7	189·8	194·6	201·3
	$\Lambda_{korr.}$ =	143·2	156·9	171·1	177·9	182·6	187·5	190·1	192·3

Versuchsreihe II. $\varkappa_{25} = 0{\cdot}596.10^{-6}$, $\varkappa_0 = 0{\cdot}419.10^{-6}$.

	v =	100	200	500	1000	2000	4000	8000	16000
$t = 25°$.	($\Lambda_{unkorr.}$ =	142·9	157·5	167·8	180·5	186·6	191·0	196·8	205·9)
	$\Lambda_{korr.}$ =	142·8	157·4	167·5	179·9	185·4	188·6	192·0	196·3
$t = 0°$.	$\Lambda_{korr.}$ =	114·9	—	—	—	—	—	—	156·6
Temperaturkoeff.	c =	0·0098	—	—	—	—	—	—	0·0101

[1]) Nach siebzehnstündigem Stehen war Λ auf $\Lambda = 100{\cdot}0$ gestiegen.

Zusammenfassung der Λ-Werte für KJ bei 25°:

	v =	100	200	500	1000	2000	4000	8000	16000	∞
Reihe I:	Λ =	143·2	156·9	171·1	177·9	182·6	187·5	190·1	192·3	
Reihe II:	Λ =	142·8	157·4	167·5	179·9	185·4	188·6	192·0	196·3	
im Mittel:	Λ =	143·0	157·2	169·3	178·9	184·0	188·0	191·0	194·3	
Daraus:	Λ_∞ =		211	203	216	203	204	203	207	207
Dissociationsgrad	α =	0·69	0·76	0·82	0·86	0·89	0·91	0·92	0·94	1·00

E. Rhodankalium, *KCNS*. Mol.-Gew. = 97.

Das monatelang getrocknete Salz löste sich bis auf eine geringe Spur leicht auf; daher dürften die Λ-Werte etwas zu hoch sein.

$\varkappa_{25} = 0{\cdot}800 . 10^{-6}$.

$t = 25°$.	v =	100	200	500	1000	2000	4000	8000	∞
	$\Lambda_{korr.}$ =	148·9	154·5	172·6	182·9	191·2	202·2	205·0	
	Λ_∞ =	—	223	223	223	(244	216)		223
Dissociationsgrad	α =	0·56	0·69	0·77	0·82	0·86	0·91	0·92	1·00

F. Natriumjodid, *NaJ*. Mol.-Gew. = 150.

$\varkappa_{25} = 0{\cdot}786 . 10^{-6}$.

$t = 25°$.	v =	100	200	500	1000	2000	4000	8000	∞
	$\Lambda_{korr.}$ =	139·9	150·7	165·9	170·9	176·7	181·0	183·4	
	Λ_∞ =	192	208	190	198	198	194		198
Dissociationsgrad	α =	0·71	0·76	0·84	0·86	0·89	0·91	0·93	1·00

G. Rhodannatrium, *NaCNS*. Mol.-Gew. = 81.

$\varkappa_{25} = 0{\cdot}622 . 10^{-6}$.

$t = 25°$.	v =	100	200	500	1000	2000	4000	8000	∞
	$\Lambda_{korr.}$ =	123·2	146·3	166·3	182·1	188·5	192·3	196·9	
	Λ_∞ =	(234)	223	(243)	213	207	214		215
Dissociationsgrad	α =	0·57	0·68	0·77	0·85	0·88	0·90	0·92	1·00

Überblicken wir jetzt im Zusammenhange die sieben binären Salze, welche wir soeben durchforscht haben. Zuerst wollen wir den Dissociationsverhältnissen derselben näher treten.

I. Dissociationsgrade bei 25°.

	v = 200	500	2000	8000
$N(C_2H_5)_4J$	82 %	87 %	92 %	94 %
$N(C_2H_5)_4Br$	78	83	89	93
$N(CH_3)_4J$	77	83	89	92
KJ	76	82	89	92
$KCNS$	69	77	86	92
NaJ	76	84	89	93
$NaCNS$	68	77	88	92

Sämtliche Salze sind daher schon bei 200 Litern weitgehend, d. h. zu etwa 70—80 % dissociiert; während nun bei $v = 200$ hinsichtlich des Grades der Ionenspaltung zwischen den einzelnen Salztypen nach

eine individuelle Verschiedenheit herrscht, indem die Rhodanide weniger weit dissociiert sind, als die Jodide und Bromide, gleicht sich mit zunehmender Verdünnung diese Differenz allmählich aus — der individuelle Einfluss verschwindet. Bei $v = 2000$ Litern ist der Unterschied bereits sehr gering geworden, indem der Dissociationsgrad nur noch zwischen 86—89 (92)% schwankt, und bei $v = 8000$ Litern sind alle Salze praktisch gleich weit in ihre Ionen zerfallen, $\alpha = 0{\cdot}925$.

In wässerigen Lösungen tritt nun dasselbe Phänomen auf, nur sind hier die Konzentrationsniveaus nach oben verschoben, bzw. der Einfluss des Salztypus auf den Grad der Ionendissociation tritt bei wesentlich geringern Verdünnungen auf, um alsdann, genau wie in den Acetonitrillösungen, mit zunehmender Verdünnung allmählich sich auszugleichen. Des bessern Vergleiches halber setze ich die nachstehende kleine Tabelle hierher, welche aus den Daten von Kohlrausch für 18° berechnet wurde.

Salz	*KJ*	*KCNS*	*NaCl*	*NaF*	$NaNO_3$	$LiJO_3$
Dissociationsgrad bei $v = 1$	0·790	0·755	0·682	0·576	0·626	0·463
„ „ $v = 20$	0·894	0·888	0·880	0·854	0·868	0·820
„ „ $v = 100$	0·942	0·939	0·935	0·926	0·932	0·909

Wir finden hier genau dasselbe Verhalten wieder, wie in den Acetonitrillösungen. Der spezifische Einfluss des Salztypus ist umso grösser, je grösser die Konzentration, und er ist praktisch verschwunden erst bei $v = 100$ Liter.

Korrespondierende Verhältnisse beider Lösungen hinsichtlich der Ionenspaltung liegen vor bei $v = 20$ für Wasser und $v = 2000$ Liter für Acetonitril.

II. Endwerte der Leitfähigkeit bei 25°.

Kationen	Anionen			
	Br'	*J'*	*SCN'*	
$K^{\cdot}$	—	207	223	9 / 8
		16		
$Na^{\cdot}$	—	198	215	
		17		
$N(CH_3)_4^{\cdot}$	—	205	—	
$N(C_2H_5)_4^{\cdot}$	191	200	—	

Die Zusammenstellung der Grenzwerte Λ_∞ soll des weitern die Frage beantworten, ob auch in Acetonitrillösungen das Kohlrauschsche Gesetz der unabhängigen Wanderung der Ionen gilt.

Es ist ohne weiteres ersichtlich, dass die Λ_∞-Werte sich in das bekannte additive Schema einordnen lassen; die Differenzen in den Horizontalreihen (zwischen J' und SCN'), sowie in den Vertikalreihen (zwischen $K^{\cdot}$ und $Na^{\cdot}$) sind praktisch identisch. Das Kohlrauschsche Gesetz hat demnach auch für dieses Lösungsmittel seine Gültigkeit. Die Unterschiede zwischen der Wanderungsgeschwindigkeit der tabellierten Ionen in Wasser und in Acetonitril bestehen darin, dass in wässeriger Lösung die Ionen Brom, Jod und Rhodan eine andere Geschwindigkeitsreihenfolge haben, als in Acetonitril, und zwar wandert

in Wasser: $Br' \geq J' > SCN'$,

dagegen in Acetonitril: $SCN' > J' > Br'$.

Anderseits ist die Reihenfolge der Wanderungsgeschwindigkeiten der positiven Ionen in beiden Lösungsmitteln dieselbe, nämlich:

$$K^{\cdot} > Na^{\cdot}, \text{ bzw. } N(CH_3)_4^{\cdot} > N(C_2H_5)_4^{\cdot},$$

speziell in Wasser: $K^{\cdot} > Na^{\cdot} > N(CH_3)_4 > N(C_2H_5)_4^{\cdot}$ (nach Bredig),

bzw. in Acetonitril: $K^{\cdot} > N(CH_3)_4 > N(C_2H_5)_4^{\cdot} > Na^{\cdot}$.

Hier wie dort wandert von den komplexen Kationen das mit dem grössern Molekulargewicht (der grössern Atomzahl) langsamer.

III. Die Zunahme der Leitfähigkeit mit der Verdünnung.

Infolge des unter I. Dargelegten können in den Acetonitrillösungen die für wässerige Lösungen binärer Salze geltenden Regelmässigkeiten nicht für die gleichen Konzentrationsgebiete gesucht werden. Bekanntlich beträgt im erstern Solvens die Zunahme zwischen $v = 32$ bis 1024 Liter rund zehn Einheiten. Eine Analogie finden wir aber hier, wenn wir ein höheres und hinsichtlich der Dissociationsverhältnisse der verschiedenen Salztypen korrespondierendes Verdünnungsgebiet aufsuchen: bei ca. 1000 Litern sind alsdann die verschiedenen Salze nahezu gleich dissociiert.

Die Zunahme zwischen $v = 1000$ und $v = 4000$ Liter sind für diesen Fall:

	$v = 1000$	$v = 4000$	Zunahme Λ
Kaliumjodid	178·9	188·0	+ 9·1
Natriumjodid	170·9	181·0	+ 10·1
Rhodankalium	(182·9	202·2	+ 19·3)
Rhodannatrium	182·1	192·3	+ 10·2
Tetraäthylammoniumjodid	180	187	+ 7
„ bromid	166	175	+ 9
Tetramethylammoniumjodid	177	186	+ 9
		im Mittel	+ 9·1

Zur Vervollständigung des Materials und zur weitern Klärung der Dissociationsverhältnisse der salzartigen Elektrolyte in Acetonitrillösungen wurden seinerzeit (1900) noch folgende wasserfreie Metallsalze untersucht: Manganjodid, MnJ_2; Manganbromid, $MnBr_2$; Kobaltjodid, CoJ_2 und Kobaltbromid, $CoBr_2$, sowie Kupferbromid, $CuBr_2$. Sämtliche Salze lösten sich in Acetonitril in genügender Menge. Da die Mitteilung der Messungen an diesen Salzen eine besondere Besprechung verdient, so werden sie in einer getrennten Abhandlung betrachtet werden. Zur Orientierung teile ich folgende Daten mit, die bei 0° ermittelt wurden:

MnJ_2. Die Lösung ist gelblich gefärbt.

v	= 100	200	400
$\Lambda_{korr.}$	= 59·0	68·5	81·2

$CuBr_2$. Dunkelgrüne Lösung.

v	= 100	200	400
$\Lambda_{korr.}$	= 48·6	53·0	58·7

$CoBr_2$. Blaugrüne Lösung.

v	= 100	200	400
$\Lambda_{korr.}$	= 48·9	50·4	60·0

Die Leitfähigkeitswerte nehmen mit steigender Verdünnung erheblich zu, trotzdem bleiben die charakteristischen Färbungen der Lösungen erhalten, so dass hier die Annahme gemacht werden kann, dass die Ionen ganz anders gefärbt sind als in wässeriger Lösung.

Tabelle 32. **Propionitril,** CH_3CH_2CN.

Als Elektrolyt diente wiederum Tetraäthylammoniumjodid, die Löslichkeit desselben ist erheblich, die resultierende Lösung ist farblos.

Versuchsreihe I. $\varkappa_{25} = 0{\cdot}245.10^{-6}$.

$t = 25°$. v	= 200	500	1000	2000	4000	8000	16000
$\Lambda_{korr.}$	= 121·1	133·7	142·6	147·5	151·1	153·4	154·1
Λ_∞	=	177	167	165	162		

Versuchsreihe II. $\varkappa_{25} = 0{\cdot}178.10^{-6}$.

v	= 64	128	256	512	1024	2048	4096	∞
$t = 25°$. $\Lambda_{korr.}$	= 102·0	113·7	123·4	131·5	139·4	145·0	(150·0)	
Λ_∞	=	161	163	169	166			165
$t = 0°$. $\Lambda_{korr.}$	= 80·2	89·4	—	103·5	—	113·2	—	129
Temperaturkoeff. c	= 0·0109	0·0109	—	0·0109	—	0·0112	—	0·0112

Versuchsreihe III. $\varkappa_{25} = 0{\cdot}165.10^{-6}$.

$t = 25°$. v	= 30	60	120	240	480
$\Lambda_{korr.}$	= 86·83	100·7	113·3	123·7	132·4

Versuchsreihe IV. $\varkappa_{25} = 0{\cdot}0851.10^{-6}$.

$t = 25°$. v =	30	60	120	240	480	960	1920	∞
Λ =	87·56	100·7	112·7	123·2	132·0	139·1	144·1	
Λ_∞ =			164	166	165	164		165
Hieraus α bei 25°	0·531	0·610	0·683	0·747	0·800	0·843	0·874	

Auch Propionitril besitzt eine grosse dissociierende Kraft, die aber auf Grund der α-Werte bei den entsprechenden Verdünnungen geringer ist als die des Acetonitrils. —

Zwecks Ermittlung des Einflusses aromatischer Radikale auf die ionisierende Kraft des Solvens wurden Benzonitril und Benzylcyanid als Lösungsmittel untersucht; dieselben gestatten alsdann einen Vergleich mit den entsprechenden Alkylcyaniden — Acetonitril und Propionitril — und erlauben uns, an zwei Serien die Rolle der Homologie zu verfolgen.

Tabelle 33. **Benzonitril**, C_6H_5CN.

In den nachstehenden Serien diente als Elektrolyt Tetraäthylammoniumjodid. Das Lösungsvermögen des Benzonitrils binären Salzen gegenüber ist recht gering; $N(C_2H_5)_4J$ in feinster Pulverform löst sich beim Schütteln zu einer gelbgefärbten Flüssigkeit.

$N(C_2H_5)_4J = 257{\cdot}1$.

Versuchsreihe I. $\varkappa_{25} = 0{\cdot}435.10^{-5}$, $\varkappa_0 = 0{\cdot}336.10^{-5}$.

	v =	100	200	400	800	1600	3200
$t = 25°$.	$\Lambda_{korr.}$ =	35·01	37·60	41·08	43·40	44·45	(44·70)
$t = 0°$.	$\Lambda_{korr.}$ =	22·18	—	—	—	—	—
daraus c =		0·0231.					

Versuchsreihe II. $\varkappa_{25} = 0{\cdot}331.10^{-5}$.

	v =	100	500	2500	5000	∞
$= 25°$.	$\Lambda_{korr.}$ =	33·51	42·34	48·13	49·75	
	Λ_∞ =		56·3	56·3		56·3

Versuchsreihe III. $\varkappa_{25} = 0{\cdot}260.10^{-6}$.

	v =	200	400	800	1600	3200	6400	∞
$t = 25°$.	$\Lambda_{korr.}$ =	37·66	41·86	45·02	47·58	49·15	50·18	
	Λ_∞ =	57·9	57·3	57·2	55·2	(54)		56·9

Versuchsreihe IV. $\varkappa_{25} = 0{\cdot}52.10^{-7}$, $\varkappa_0 = 0{\cdot}43.10^{-7}$.

	v =	200	5000	∞
$t = 25°$.	$\Lambda_{korr.}$ =	37·61	49·84	56·5
$t = 0°$.	$\Lambda_{korr.}$ =	23·97	31·53	35·5
Temperaturkoeffizient c =		0·0227	0·0232	0·0237

Zusammenstellung der Λ-Werte für $N(C_2H_5)_4J$ bei 25°.

v =	100	200	400	500	800	1600	2500	3200	5000	6400	∞
Λ_1 =	35·01	37·60	41·08	—	43·40	46·00	—	(44·70)	—	—	
Λ_2 =	33·51	—	—	42·34	—	—	48·13	—	49·75	—	
Λ_3 =	—	37·66	41·86	—	45·02	47·58	—	49·15	—	50·18	
Λ_4 =	—	37·61	—	—	—	—	—	—	49·84	—	
im Mittel Λ =	34·26	37·62	41·47	(42·34)	44·21	46·79	(48·13)	49·15	(49·80)	50·18	∞
Λ_∞ =	50	56·3		55·0	56·7		58·3		54·1		56·5
Dissociationsgrad α =	0·606	0·666	0·734		0·782	0·828		0·870		0·89	1·00

Tabelle 34. **Benzylcyanid**, $C_6H_5CH_2CN$.

Als Elektrolyt diente Tetraäthylammoniumjodid; die Löslichkeit dieses Salzes in Benzylcyanid ist gering. Die Lösung $v = 100$ Liter ist gelb gefärbt und wird mit aufsteigender Verdünnung immer blasser. $N(C_2H_5)_4J$.

Versuchsreihe I. $\varkappa_{25} = 0{\cdot}156.10^{-5}$, $\varkappa_0 = 0{\cdot}110.10^{-5}$.

v =	100	200	400	800	1600	3200	6400
$t = 25°$. $\Lambda_{korr.}$ =	16·61	20·24	23·12	25·49	26·82	28·38	(27·85)
$t = 0°$. $\Lambda_{korr.}$ =	9·90	—	—	—	—	—	(15·71)
Temperaturkoeffizient c =	0·0272	—	—	—	—	—	0·0308

Versuchsreihe II. $\varkappa_{25} = 0{\cdot}157.10^{-6}$, $\varkappa_0 = 0{\cdot}110.10^{-6}$.

v =	200	3000
$t = 25°$. $\Lambda_{korr.}$ =	21·14	28·49
$t = 0°$. $\Lambda_{korr.}$ =	12·38	16·22
daraus Temperaturkoeffizient c =	0·0283	0·0303

Versuchsreihe III. $\varkappa_{25}$ und $\varkappa_0$ wie in Serie II.

v =	3081
$t = 25°$. $\Lambda_{korr.}$ =	28·12
$t = 0°$. $\Lambda_{korr.}$ =	16·19
daraus c =	0·0294

Versuchsreihe IV. $\varkappa_{25} = 0{\cdot}450.10^{-6}$.

v =	200	400	800	1600	3200	6400
$t = 25°$. ($\Lambda_{unkorr.}$ =	21·18	24·31	27·14	29·62	31·87	34·02)
$\Lambda_{korr.}$ =	21·09	24·13	26·78	28·90	30·43	31·14

Zusammenstellung der Λ-Werte für $N(C_2H_5)_4J$ bei 25°.

v =	100	200	400	800	1600	3200	
Λ_1 =	16·61	20·24	23·12	25·49	26·82	28·38	
Λ_2 =	—	21·14	—	—	—	—	
Λ_3 =	—	21·09	24·13	26·78	28·90	31·14	
im Mittel Λ =	16·61	20·82	23·63	26·14	27·86	29·40	∞
daraus Λ_∞ =	36·9	34·5	35·6	34·5	35·3		36
Dissociationsgrad α =	0·46	0·58	0·66	0·73	0·78	0·82	1·000

Wenn wir die eben tabellierten aromatischen Nitrile hinsichtlich ihres Verhaltens als Dissociatoren mit den Nitrilen der Fettreihe vergleichen, um die spezifische Beeinflussung durch die Alkyl- und Arylgruppen zu veranschaulichen, so zeigt sich, dass die Einführung der letztern Gruppen die ionenspaltende Tendenz des Cyanradikals herabdrückt; doch auch für die Nitrile der Fettreihe besteht die Regel, dass die Anhäufung von Kohlenstoff- und Wasserstoffatomen die dissociierende Kraft des Solvens wesentlich vermindert, z. B.

	CH_3CN →	CH_3CH_2CN →	C_6H_5CN →	$C_6H_5CH_2CN$
α_{100} =	74 %	65 %	61 %	46 %
α_{1000} =	90 %	84 %	80 %	75 %
Λ_∞ =	200	165	56·5	36

In weit höherm Masse äussert sich der Einfluss der Arylgruppe auf die Zahlenwerte des Leitvermögens selbst: der enorme Abfall der Werte für Λ_∞ beim Übergang von der Fettreihe zu der aromatischen (vgl. Propionitril und Benzonitril) ist ganz frappant, trotzdem die α-Werte einander nahe stehen. —

Zum weitern Studium der Frage, inwieweit die dissociierende Kraft eines Solvens an das Vorhandensein gewisser Gruppen ursächlich gebunden ist, erschien es wünschenswert, Medien zu prüfen, in denen neben der elektrolytisch so aktiven Cyangruppe noch die ebenfalls wirksame Hydroxylgruppe vorhanden ist. Als solche Lösungsmittel boten sich Glykolsäurenitril, bzw. Formaldehydcyanhydrin und Milchsäurenitril, bzw. Aldehydcyanhydrin dar.

Tabelle 36. **Glykolsäurenitril,** $HC\begin{matrix}CN\\OH\\H\end{matrix}$.

Die Reindarstellung ist bereits im ersten Teil meiner Untersuchungen beschrieben worden. Ergänzend will ich noch bemerken, dass das destillierte reine Formaldehydcyanhydrin beim längern Stehen im diffusen Licht zu einem harten braungelben Glas sich umwandelt (polymerisiert?); eine andere Probe dieses Nitrils, welche etwas Tetraäthylammoniumjodid gelöst enthielt, wurde allmählich dunkel, um plötzlich zur schwachen porösen Masse sich zu verwandeln, wobei unter heftiger Gasentwicklung der Stopfen der Flasche hinausgeschleudert wurde, — hier war also eine Wechselwirkung zwischen Salz und Lösungsmittel eingetreten. —

Zu den nachstehenden Messungen diente Tetraäthylammoniumjodid; das Salz löst sich ungemein leicht auf und gibt eine farblose Flüssigkeit.

Die Eigenleitfähigkeit der verwandten Nitrile betrug:

$\varkappa_{25} = 0{\cdot}834.10^{-5}$, $\varkappa_0 = 0{\cdot}516.10^{-5}$, daraus $c = 0{\cdot}0254$.

$N(C_2H_5)_4J.$	v =	100	200	400	800	1600	∞
$t = 25°$.	$\Lambda_{korr.}$ =	66·76	69·15	69·60	69·95	70·24	
	Λ_∞ =	(78·0)	71·4	71·3	71·4		71·5
daraus	α =	0·934	0·967	0·973	0·978	0·982	1·00
$t = 0°$.	$\Lambda_{korr.}$ =	42·40	—	—	—	45·46	
Temperaturkoeffizient c =		0·0229	—	—	—	0·0219	

Tabelle 37. **Milchsäurenitril,** $CH_3C\begin{matrix}CN\\OH\\H\end{matrix}$.

Tetraäthylammoniumjodid ist in Milchsäurenitril leicht löslich und gibt eine farblose Lösung.

$N(C_2H_5)_4J.$ Versuchsreihe I. $\varkappa_0 = 0{\cdot}316.10^{-5}$.

	v =	200	400	800	1600
$t = 0°$.	$\Lambda_{korr.}$ =	19·4	20·0	20·2	20·1

Versuchsreihe II. $\varkappa_{25} = 0{\cdot}311.10^{-6}$, $\varkappa_0 = 0{\cdot}180.10^{-6}$, daraus $c = 0{\cdot}0291$.

	v =	200	400	800	1600	3200	∞
$t = 25°$.	$\Lambda_{korr.}$ =	32·21	34·37	35·48	36·40	37·15	
	Λ_∞ =	42·7	40·0	40·0	40·7		40
Dissociationsgrad	α =	0·805	0·859	0·887	0·910	0·929	1·00
$t = 0°$.	$\Lambda_{korr.}$ =	18·34	—	—	—	20·35	
Temperaturkoeffizient c =		0·0303	—	—	—	0·0328	

Nunmehr wollen wir die Frage zu beantworten suchen, wie mit gewissen Änderungen die Konstitution eines gegebenen ionisierenden Mediums dessen dissociierende Kraft sich verändert. Wir haben die Übergänge:

HCH_2OH (Methylalkohol) → HCH_2CN (Acetonitril) → $HCH(OH)CN$ (Glykolsäurenitril)

↓ ↓ ↓

CH_3CH_2OH (Äthylalkohol) → CH_3CH_2CN (Propionitril) → $CH_3CH(OH)CN$ (Milchsäurenitril)

Ordnen wir diese sechs zusammengehörigen Solvenzien in eine Tabelle, wobei wir auch ε und α einschreiben:

		← CH_2OH	← CH_2CN	← $CH(OH)CN$
H→	ε =	32·5	35·8	67·9
	α_{100} =	73 %	74 %	93 %
	α_{1000} =	88 %	90 %	98 %
CH_3→	ε =	21·7	27·2	37·7
	α_{100} =	57 %	65 %	< 80 %
	α_{1000} =	79 %	84 %	89 %

Wir erkennen, dass die Cyangruppe eine stärkere dissociatorische Wirkung ausübt als die Hydroxylgruppe: solches spiegelt sich wieder sowohl in den ε-, als auch in den α-Werten. Alsdann sehen wir noch, dass die gleichzeitige Anwesenheit beider Gruppen eine Steigerung des Dissociationsvermögens bewirkt, indem der spezifische Einfluss der einen Gruppe zu der Wirkung der andern Gruppe addiert wird. —

Nunmehr bot es ein Interesse dar, die dissociierende Kraft eines Mediums zu studieren, in welchem zwei Cyangruppen in grosser Nähe vorhanden sind. Wie äussert sich die Einführung eines weitern Cyanradikals auf das Ionisierungsvermögen des Solvens, z. B. des Propionitrils? Zu diesem Zwecke erschien das Äthylencyanid (Bernsteinsäurenitril) als ein geeignetes Lösungsmittel.

Tabelle 38. **Äthylencyanid**, $CN.CH_2.CH_2CN$.

Das durch wiederholte Destillation im luftverdünnten Raum gereinigte Kahlbaumsche Präparat ist ein gutes Lösungsmittel für verschiedene Salze. Auch Tetraäthylammoniumjodid löst sich in demselben sehr leicht und liefert eine nahezu farblose Lösung.

Äthylencyanid selbst leitet den Strom sowohl im flüssigen, als auch im festen (amorphen) Zustand, z. B.

$$t = 60°; \quad \varkappa_{60} = 0{\cdot}191.10^{-5};$$

die Flüssigkeit wurde erstarren gelassen, bei

$$t = 25° \text{ betrug } \varkappa_{25} = 0{\cdot}0165, \text{ also } c = 0{\cdot}33.$$

Eine geringe Leitfähigkeit weisen auch die festgewordenen Lösungen des Salzes in Äthylencyanid auf.

$N(C_2H_5)_4J$.

Versuchsreihe I. $\varkappa_{72} = 0{\cdot}178.10^{-5}$, $\varkappa_{60} = 0{\cdot}150.10^{-5}$, daraus $c = 0{\cdot}016$.

v	= 200	t = 72°	= 60°
$\Lambda_{korr.}$	=	36·27	29·64
c	=	0·018	

Versuchsreihe II. $\varkappa_{60} = 0{\cdot}191.10^{-5}$, $\varkappa_{25} = 0{\cdot}0165.10^{-5}$, $c = 0{\cdot}33$.

	v =	99	959	1755
$t = 60°$.	$\Lambda_{korr.}$ =	30·76	31·84	33·34

Den Temperatureinfluss illustrieren noch folgende Beobachtungen, wobei die direkt erhaltenen Daten für die spezifische Leitfähigkeit der Lösungen hergesetzt werden.

$v = 99.$ $\varkappa_{60} = 0{\cdot}3126.10^{-3}$,
$\varkappa_{25} = 0{\cdot}0168.10^{-3}$, hieraus $c = 0{\cdot}50$.
$v = 1755.$

t =	70°	60°	54°	52° (Schmelzpunkt)	48°	46°	25°
$\varkappa_{\text{unkorr.}}$ =	0·0252.10^{-3}	0·0212	0·0196	0·0177	0·0104	0·00745	0·00111
daraus:							
$c_{70/60}$ =	0·019						
$c_{60/52}$ =	—	—	—	0·025	—	—	—
$c_{60/46}$ =	—	—	—	—	—	0·13	—
$c_{60/25}$ =	—	—	—	—	—	—	0·52

Versuchsreihe III. $\varkappa_{60}$ = 0·472.10^{-5} (blanke Elektroden).

	v =	100	1000	2000	3000	∞
t = 60°.	$\Lambda_{\text{korr.}}$ =	31·82	33·57	33·99	(33·60)	
daraus	Λ_∞ =	35·1	35·6			35·5
Dissoziationsgrad	α =	0·896	0·946	0·957	(0·95)	1·00

Äthylencyanid ist also ein vorzügliches Ionisierungsmittel, welches binäre Salze bei $v = 100$ Litern bereits zu 90 % elektrolytisch gespalten hat. Beim Vergleich mit dem Propionitril resultiert abermals die Aneinanderlagerung der ionisierenden Kraft beider Cyanradikale.

	CH_3-CH_2CN →	CH_2CN-CH_2CN ←	$CH_2OH.CH_2OH$ (Glykol)
ε =	27·2	57·3	34·5
α_{100} =	65 %	90 %	75 %
α_{1000} =	84 %	95 %	89 %

Zum Schluss wollen wir die abgehandelten Nitrile übersichtlich zusammenfassen, indem wir sie in absteigender Reihe nach ihren Dielektrizitätskonstanten ordnen und den letztern die für Tetraäthylammoniumjodid als Elektrolyt bei 25° ermittelten Dissoziationsgrade in Prozenten gegenüberstellen.

Dissoziationsmittel	Associationsfaktor nach *Ramsay* und *Shields*	Associationsfaktor nach *Traube* (Vol.)	Associationsfaktor nach *Longinescu*	Dielektrizitätskonstante	Dissoziationsgrade v = 100	Dissoziationsgrade v = 1000	Dissoziationsgrade v = 2000	Grenzwert Λ_∞^{25}
Glykolsäurenitril	—	—	—	67·9	93 %	98 %	99 %	71·5
Bernsteinsäurenitril (fest)	—	—	2	57·3; 61·2	90 „	95 „	96 „	35·5 (60°)
Milchsäurenitril	—	—	—	37·7	80 „	89 „	92 „	40·0
Acetonitril	1·67 (*Guye*)	1·57	3·10[1])	35·8; 36·4	74 „	90 „	92 „	200·0
Propionitril	1·77 (1·4 *Guye*)	1·14	2·31[1])	27·2; 26·5	65 „	84 „	87 „	165·0
Benzonitril	0·97	1·00	1·7	26·0	61 „	80 „	84 „	56·5
Benzylcyanid	—	—	1·55	16·7; 15·0	46 „	74 „	79 „	36

[1]) Die Troutonsche Regel ergibt dagegen für Acetonitril und Propionitril

Die tabellierten Daten bedürfen keines eingehenden Kommentars; es zeigt sich

1. als ganz allgemeines Resultat, dass sämtlichen tabellierten Nitrilen ein ausgeprägtes Vermögen zukommt, gutleitende und weitgehend in Ionen gespaltene Salzlösungen zu bilden; einzelne der untersuchten Nitrile stehen an dissociierender Kraft dem Wasser nur um ein geringes nach. — Im speziellen ergibt sich, dass

2. die Associationsfaktoren je nach der Bestimmungsmethode zu ganz entgegengesetzten Schlussfolgerungen führen, indem z. B. nach der einen Methode ein Solvens nicht associiert, nach der andern aber bimolekular sein kann; — stellen wir die nach der Ramsay-Shieldsschen Methode ermittelten Faktoren als die am ehesten Beachtung verdienenden in den Vordergrund, so sehen wir, dass bei Abwesenheit einer Association trotzdem eine grosse dissociierende Kraft vorhanden sein kann (z. B. Benzonitril);

3. zwischen dem Gang der Dielektrizitätskonstanten und der Dissociationsgrade ein lückenloser Parallelismus herrscht, — der kausale Zusammenhang zwischen beiden Zahlengruppen tritt um so prägnanter, ziffernmässig um so deutlicher hervor, je konzentrierter die zu vergleichenden Lösungen der verschiedenen Solvenzien sind (z. B. bei $v = 100$ weit schärfer als bei $v = 2000$ Litern). Medien mit nahezu gleichen Dielektrizitätskonstanten dissociieren dasselbe Salz praktisch zu dem gleichen Grad. —

4. Ferner ergibt sich, dass in homologen Reihen den ersten Gliedern das höchste Dissociationsvermögen zukommt, bzw. Acetonitril ionisiert stärker als Propionitril, Benzonitril stärker als das homologe Benzylcyanid, Glykolsäurenitril stärker als das homologe Milchsäurenitril. Die Phenylgruppe drängt die dissociierende Kraft zurück: Methylcyanid (Acetonitril) vermag in höherm Masse die Ionenspaltung herbeizuführen als Phenylcyanid (Benzonitril), Propionitril, $CH_3.CH_2CN$, mehr als Benzylcyanid, $C_6H_5.CH_2CN$. Die Einführung weiterer Cyan- oder Hydroxylgruppen vermag die dissociierende Kraft des ursprünglichen Nitrils wesentlich zu steigern; betrachtet man diese Gruppen als die Träger des Dissociationsvermögens, so addiert sich ihre Wirkung zu der Wirkung der bereits vorhandenen dissociatorischen Radikale (Superposition der ionenspaltenden Kräfte in einer Molekel).

---

normale Molekeln, da $C_1 = 19{\cdot}9$, bzw. $20{\cdot}0$ statt $C = 20{\cdot}65$ sich ergibt. — Nach Kanonnikoffs spektroskopischer Methode sind beide Nitrile ebenfalls monomolekular.

5. Die Zahlenwerte Λ_v für das Leitvermögen ein und desselben Salzes $N(C_2H_5)_4J$ in den verschiedenen Nitrilen stehen in keinem Zusammenhang mit den Dielektrizitätskonstanten und den Dissociationsgraden: Solvenzien, die gleiche ε- und α-Werte aufweisen, haben ganz verschiedene Λ_v-, bzw. Λ_∞-Werte, z. B.:

Milchsäurenitril	[$\varepsilon = 37{\cdot}7$, $\alpha_{1^{-00}} = 89$],	$\Lambda_\infty = 40$, dagegen
Acetonitril	[$\varepsilon = 35{\cdot}8$, $\alpha_{1000} = 90$],	$\Lambda_\infty = 200$; ferner
Benzonitril	[$\varepsilon = 26{\cdot}0$, $\alpha_{1000} = 80$],	$\Lambda_\infty = 56{\cdot}5$, parallel damit
Propionitril	[$\varepsilon = 27{\cdot}2$, $\alpha_{1000} = 84$],	$\Lambda_\infty = 165$.

6. Wohl aber erweisen sich die Grenzwerte Λ_∞ als engstens zusammenhängend mit dem Typus des Lösungsmittels: jede homologe Reihe von Nitrilen stellt einen eigenen Typus dar, dessen erstem Gliede der höchste Wert für Λ_∞ zukommt (Acetonitril → Propionitril; Glykolsäurenitril → Milchsäurenitril; Benzonitril → Benzylcyanid), um beim Übergang zu den höhern Gliedern abzunehmen. Eine Verminderung von Λ_∞ tritt ferner ein, wenn wir von der typischen homologen Reihe des CH_3CN übergehen zu der Reihe $CH_2(OH)CN$, und eine weitere Abnahme von Λ_∞ ist wahrnehmbar beim Übergang zu der Reihe der aromatischen Nitrile C_6H_5CN, bzw. $C_6H_5CH_2.CN$.

7. Schliesslich ist zu konstatieren, dass die Grenzwerte Λ_∞ verschiedener binären Salze in ein und demselben Lösungsmittel (Acetonitril) dem Kohlrauschschen Gesetz von der unabhängigen Wanderung der Ionen gehorchen. —

IX. Abschnitt. **Rhodanide** (Sulfocyanide)[1].

Im nahen Zusammenhang mit den Lösungsmitteln der Nitrilgruppe stehend, sind die Sulfocyanide ebenfalls in den Kreis der Untersuchungen einbezogen worden. Es interessierte mich, nachzuschauen, welchen Einfluss die Einführung des *S*-Atoms auf die Dissociationskraft ausüben wird. Das Vorhandensein eines polyvalenten Elements, wie der Schwefel, liess — nach den Anschauungen Brühls — erwarten, dass dem Sulfocyanrest eine grosse, bzw. eine grössere ionisierende Tendenz zukommen würde, falls man ihm das Cyanradikal gegenüberstellt und dabei die plausible Annahme gelten lässt, dass bei der Anhäufung der dissociationsfördernden Radikale und Elemente in einer Verbindung zugleich eine Superposition der Dissociationskraft für jedes dieser Radikale (Elemente) Platz greift.

[1]) Vgl. auch Kahlenberg, Diese Zeitschr. **46**, 64 (1903), die Arbeit erschien gleichzeitig mit dem ersten Teil meiner Untersuchungen, ib. **46**, 103 (1903).

Das Lösungsvermögen der Rhodanide für Salze ist erheblich geringer als das der Cyanide; zudem sind die Sulfocyanide weniger leicht zugänglich als die Nitrile, und durch ihren intensiven Geruch erschweren namentlich die höhern Glieder die Verwendung zu Lösungszwecken. Es wurden daher nur zwei Vertreter dieser Körperklasse in Verwendung genommen, und zwar Methylrhodanid und Äthylrhodanid.

Tabelle 39. **Methylrhodanid,** CH_3SCN.

Für die Leitfähigkeitsmessungen wurden Lösungen von dem binären Tetraäthylammoniumjodid und dem ternären Salz Kobaltjodid (wasserfrei) herangezogen. Das erstere Salz löst sich farblos, gelegentlich wurden aber ohne sichtliche Ursache auch gelblich gefärbte Lösungen erhalten. Wasserfreies Kobaltjodid, CoJ_2, gibt eine gelbgrüne, wasserfreies Kobaltbromid, $CoBr_2$, dagegen eine intensiv blaue Lösung.

Versuchsreihe I.

Das Lösungsmittel besass: $\varkappa_{25} = 0{\cdot}410.10^{-5}$, $\varkappa_0 = 0{\cdot}309$, daraus $c = 0{\cdot}0132$.

$N(C_2H_5)_4J$. Lösung gelblich gefärbt.

	$v =$	100	200	400	800	1600	3200	6400	∞
$t = 25°$.	$\Lambda_{korr.} =$	74·02	78·88	82·24	85·00	87·30	87·71	(86·14)	
daraus	$\Lambda_\infty =$	97·4	95·1	95·6	95·9	(91)	—		**96**
Dissoc.-Grad	$\alpha =$	0·771	0·822	0·857	0·885	0·909	0·904	—	1·00
$t = 0°$.	$\Lambda_{korr.} =$	53·89	—	—	62·00	—	—	—	**70**
Temperaturkoeffizient	$c =$	0·0149	—	—	0·0148	—	—	—	0·0149

Versuchsreihe II. $\varkappa_{46} = 2{\cdot}5.10^{-5}$.

$N(C_2H_5)_4J$. Die Lösung war farblos.

$v = 200$

$t = 46°$. $\Lambda_{korr.} = 90{\cdot}0$

Versuchsreihe III.

$\varkappa_{50} = 0{\cdot}701.10^{-5}$, $\varkappa_{40} = 0{\cdot}660.10^{-5}$; $c = 0{\cdot}007$.

$N(C_2H_5)_4J$. Die Lösung war schwach gelblich gefärbt.

	$v =$	200	800	1200	∞
$t = 50°$.	$\Lambda_{korr.} =$	93·63	98·12	100·15	
	$\Lambda_\infty =$	(105)	115	**115**	
Dissociationsgrad	$\alpha =$	0·814	0·853	0·871	
$t = 45°$.	$\Lambda_{korr.} =$	89·7	94·1	96·3	
Für $t = 50-45°$ ist	$c =$	0·0087	0·0086	0·0080	
$t = 35°$.	$\Lambda_{korr.} =$	—	—	88·6	
Für $t = 50-45°$ ist	$c =$	—	—	0·0087	

Versuchsreihe IV. $\varkappa_0 = 0{\cdot}86 . 10^{-5}$.

$\frac{CoJ_2}{1}$ Die Lösung war gelbgrün gefärbt.

	v =	100	200	400	800	1600	3200
$t = 0°$.	$\Lambda_{korr.}$ =	21·51	24·08	27·4	33·0	39·6	42·6
$t = 25°$.	$\Lambda_{korr.}$ =	—	—	—	—	—	52·0
Temperaturkoeffizient	c =	—	—	—	—	—	0·0088

Das wasserfreie Kobaltbromid $\frac{CoBr_2}{1}$ in tiefblauer Lösung gibt für die molekulare Leitfähigkeit bei 0° Werte, welche nur um weniges niedriger sind, als die für CoJ_2 tabellierten.

Tabelle 40. **Äthylrhodanid,** CH_3CH_2SCN.

Untersucht wurden die Lösungen von Tetraäthylammoniumjodid, welche meist gelblich gefärbt waren; es wurden jedoch auch, je nach den Präparaten, farblose Lösungen erhalten.

Versuchsreihe I.

$N(C_2H_5)_4J$. $\varkappa_{25} = 0{\cdot}196 . 10^{-5}$, $\varkappa_0 = 0{\cdot}145 . 10^{-5}$; $c = 0{\cdot}00141$.

	v =	100	200	400	800	1600	3200
$t = 25°$.	$\Lambda_{korr.}$ =	53·23	59·85	64·93	68·59	71·74	74·09
$t = 0°$.	$\Lambda_{korr.}$ =	38·75	—	—	—	—	54·46
Temperaturkoeffizient	c =	0·0149	—	—	—	—	0·0144

$N(C_2H_5)_4J$. Versuchsreihe II. $\varkappa_{25} = 0{\cdot}123 . 10^{-5}$.

	v =	200	400	800	1600	3200
$t = 25°$.	$\Lambda_{korr.}$ =	60·79	65·60	69·37	72·65	75·59

Das Mittel aus beiden Reihen für 25° ergibt:

	v =	100	200	400	800	1600	3200	∞
	Λ_v =	53·23	60·32	65·26	68·98	72·20	74·84	
daraus	Λ_∞ =		87·4	84·2	83·4	84·6	85·0	**84·5**
Dissociationsgrad bei 25°.	α =	0·630	0·714	0·772	0·816	0·854	0·826	1·00

Abschliessend wollen wir die Daten über die beiden Rhodanide zusammenfassen und zum bessern Vergleich denjenigen über die zugehörigen Nitrile gegenüberstellen:

Associationsgrad			Dielektrizitätskonstante	Dissociationsgrad bei v =		
R. und *Sh.*	*Traube*	*Longinescu*		100 Liter	1000 Liter	2000 Liter
			Methylrhodanid, CH_3SCN.			
—	(1·51)	—	35·9, 33·3	77%	89%	91%
			Acetonitril (Methylcyanid), CH_3CN.			
1·67	1·57	3·10	35·8, 36·8	74%	90%	92%
			Äthylrhodanid, C_2H_5SCN.			
1·16	1·18	1·6	26·5, 31·2	63%	83%	86%
			Propionitril, C_2H_5CN.			
1·77—1·4	1·14	2·31	2·72, 26·5	65%	84%	87%

Der Rhodangruppe $\leftarrow SCN$ kommt ein grosses Dissociationsvermögen zu; die Wirkung dieser Gruppe ist praktisch ebenso gross wie die des Cyanradikals: die korrespondierenden Nitrile und Rhodanide besitzen nahezu die gleichen Dielektrizitätskonstanten ε und dementsprechend, auf Grund der α-Werte, die gleiche dissociierende Kraft dem gemeinsamen Elektrolyten gegenüber. Hierbei muss hervorgehoben werden, dass der Associationsgrad der Rhodanide wesentlich geringer ist als der der entsprechenden Nitrile, — umgekehrt sind aber die Wanderungsgeschwindigkeiten in den Nitrilen nahezu doppelt so gross wie in den Rhodaniden, und zwar beträgt Λ_∞ bei 25°:

	in Acetonitril	= 200
	in Propionitril	= 165
dagegen	in Methylrhodanid	= 96
	in Äthylrhodanid	= 84·5

X. Abschnitt. **Senföle**[1]).

In den Senfölen sind ja dieselben Elemente enthalten wie in den Rhodaniden, nur ist die gegenseitige Bindung der polyvalenten Atome eine andere. Beim Vergleich beider Körperklassen miteinander muss daher die Rolle der Bindungsverhältnisse auf die dissociierende Kraft des Mediums als Lösungsmittel messbar hervortreten. Untersucht wurden: Methylsenföl und Äthylsenföl; die Versuche mit dem Phenylsenföl mussten aufgegeben werden, da dasselbe den Elektrolyten $[N(C_2H_5)_4J]$ in zu geringen Mengen löste und zu kleine Leitfähigkeitswerte ergab.

Tabelle 41. **Methylsenföl**, $CH_3N{=}C{=}S$.

Wegen des grossen Kristallisationsvermögens und heftigen Geruches bietet Methylsenföl erhebliche Unbequemlichkeiten dar. Es wurden daher nur Orientierungsversuche unternommen, und die Genauigkeit der erhaltenen Zahlen steht der für die übrigen tabellierten Messungsergebnisse wesentlich nach.

$N(C_2H_5)_4J$ löst sich in dem geschmolzenen Methylsenföl zu einer farblosen Flüssigkeit auf.

v = 200

t =	49°	44°	35°	19°	(alles erstarrt, t war
Λ =	79·67	76·80	72·55 (partiell kristallisiert!)	1·52	20 Min. konstant)
c =	0·0076			1·7	(zwischen 49—19°)

Wie beim Methylrhodanid fällt auch hier der geringe Temperatur-

[1]) Über Senföle als Ionisierungsmittel vergl. auch die inzwischen erschienene Mitteilung von Kahlenberg, Diese Zeitschr. **46**, 64 (1903).

koeffizient auf. — Ferner zeigt sich, dass die feste (erstarrte) Lösung ebenfalls ein ausgeprägtes Leitvermögen besitzt, analog den festen Lösungen im Bernsteinsäurenitril:

v =	1000.		
t =	50°	45°	36°
Λ =	102·6	98·87	89·88
Temperaturkoeffizient c =	0·0101	0·0111	

Für $t = 50°$ ergibt sich der Grenzwert Λ_∞ annähernd aus den folgenden Daten:

	v =	200		1000	∞
$t = 50°$.	Λ =	80·2		102·6	
	Λ_∞ =		134		ca. 134
Daraus:	α =	0·60		0·77	1·00
Ist $t = 35°$, so:	Λ =	72·55		89·8	∞
	Λ_∞ =		114		ca. 114
Daraus:	α =	0·64		0·79	1·00

Wird der Temperaturkoeffizient c für das Intervall 35—50° gleich 0·0111 gesetzt, so ist für 50°: $\Lambda_\infty = 114\,(1 + 0{\cdot}0111\,.\,15) = 133$, was mit dem obigen Wert praktisch zusammenfällt.

Tabelle 42. **Äthylsenföl,** $CH_3CH_2{-}N{=}C{=}S$.

Zur Verwendung gelangte das Salz Tetraäthylammoniumjodid. Die Lösung war meist farblos, zuweilen aber auch schwach gelblich gefärbt.

Versuchsreihe I. $\varkappa_{25} = 0{\cdot}1258\,.\,10^{-6}$, $\varkappa_0 = 0{\cdot}0873\,.\,10^{-6}$, $c = 0{\cdot}0180$.

$N(C_2H_5)_4J$.	v =	500	1000	2000	4000	∞
$t = 25°$.	$\Lambda_{korr.}$ =	58·87	69·18	77·23	83·30	108
$t = 0°$.	$\Lambda_{korr.}$ =	44·80	—	58·55	—	82
Temperaturkoeffizient c =		0·0126	—	0·0128	—	0·0127

Versuchsreihe II. $\varkappa_{25} = 0{\cdot}172\,.\,10^{-6}$.

$N(C_2H_5)_4J$	v =	512	1024
$t = 25°$.	Λ =	63·06	71·37
$t = 0°$.	Λ =	48·13	53·86
Temperaturkoeffizient c =		0·0124	0·0130

Versuchsreihe III. $\varkappa_{25} = 0{\cdot}143\,.\,10^{-6}$.

$N(C_2H_5)_4J$.	v =	500	1000	2000	4000
$t = 25°$.	$\Lambda_{korr.}$ =	63·40	71·33	78·05	83·68

Zusammensetzung der Λ-Werte für $N(C_2H_5)_4J$ bei 25°:

	v =	500	1000	2000	4000	∞
Aus Reihe I.:	Λ_v =	58·87	69·18	77·23	83·30	
„ „ III.:	Λ_v =	63·40	71·33	78·05	83·68	
im Mittel:	Λ =	61·13	70·26	77·64	83·49	
	Λ_∞ =	105·4	106·0	106·1		106·0
Alsdann:	α =	0·577	0·662	0·732	0·788	1·00

Wenn wir nun einen Rückblick werfen auf die beiden Senföle als ionisierende Medien für binäre Salze, so entnehmen wir den obigen Messungen, dass die absoluten Zahlen der elektrischen Leitfähigkeit in diesen Solvenzien recht erhebliche Werte repräsentieren, und zwar können diese Leitfähigkeitswerte grösser sein, als die Daten des Leitvermögens für dasselbe Salz in den korrespondierenden Rhodaniden: trotzdem ist die dissociierende Kraft der Senföle geringer als diejenige der isomeren Rhodanide, und der Isorhodangruppe ←*NCS* kommt ein kleineres Dissociationsvermögen zu als der normalen Rhodangruppe ←*SCN*.

Nachstehende tabellarische Zusammenfassung veranschaulicht uns diese Verhältnisse und zeigt die charakteristischen physikalischen Eigenschaften beider Gruppen von isomeren ionisierenden Solvenzien:

	Associationsfaktor	Dielektrizitätskonstante	Grenzwert Λ_∞	Dissociation bei v = 200 Lit.	500 Lit.	1000 Lit.
Methylsenföl, CH_3NCS	—	19·7—17·9	ca. 114 (35°)	64%	—	79%
Äthylsenföl, C_2H_5NCS	1·04 (*R.* u. *Sh.*) 1·10 (*Tr.*)	19·4—22·0	106 (25°)	—	58%	66
Methylrhodanid, CH_3SCN	1·51 (*Tr.*)	35·9—33·3	96 (25°)	82	86	89
Äthylrhodanid, C_2H_5SCN	1·16 (*R.* u. *Sh.*) 1·18 (*Tr.*)	26·5—31·2	84·5 (25°)	71	78	83

Die beiden Senföle sind wenig associierte Flüssigkeiten, und zwar gehört Äthylsenföl nach Ramsay und Shields zu den nichtassociierten Medien. Ungeachtet dessen ist das Normalsalz $N(C_2H_5)_4J$ weitgehend in Ionen gespalten, indem z. B. in dem Methylsenföl der Dissociationsgrad = 0·79 ($v = 1000$), im Äthylsenföl $\alpha = 0{\cdot}66$ ($v = 1000$) beträgt.

Zusatz.

Im Anschluss an die Schwefelverbindungen, die in den vorigen Abschnitten abgehandelt worden sind, sei noch zweier Flüssigkeiten gedacht, welche zum Versuch herangezogen wurden, und zwar des Dimethylsulfids, $(CH_3)_2S$, und des Äthylmerkaptans, C_2H_5SH.

Tabelle 43. **Dimethylsulfid,** $(CH_3)_2S$.

Diese Flüssigkeit, welche anorganische Salze löst und mit Metallsalzen Molekularverbindungen bildet, löst auch relativ leicht wasserfreies Kobaltjodid auf; hierbei resultiert eine bräunlichgrüne Lösung. Die Eigenleitfähigkeit des Solvens ist praktisch gleich Null.

Kobaltjodid ergab folgendes:

$\frac{CoJ_2}{1}$. $t = 0°$. $v = 100$

$\Lambda = 0{\cdot}049$

Es liegt demnach eine überaus geringe Dissociation vor.

Gleichzeitig sei daran erinnert, dass Werner[1]) für eine Lösung von Kupferchlorür, $CuCl$, in Dimethylsulfid ebenfalls Werte von derselben Grössenordnung erhielt.

Tabelle 44. **Äthylmerkaptan,** C_2H_5SH.

Äthylsulfhydrat als Ionisierungsmittel ähnelt ungemein dem Methylsulfid; seine Eigenleitfähigkeit ist sehr gering und kann praktisch vernachlässigt werden — sein Lösungsvermögen dem Tetraäthylammoniumjodid gegenüber ist ebenfalls unbedeutend. Eine gesättigte Lösung von $N(C_2H_5)_4J$ ergab eine elektrische Leitfähigkeit, die von derselben Grössenordnung war, wie diejenige des freien Solvens. Eine messbare Dissociation tritt in diesem Lösungsmittel für das binäre Jodid nicht auf.

Im Hinblick auf die physiologische und heftige Wirkung beider Lösungsmittel, sowie der negativen Ergebnisse der zitierten Vorversuche wurde von einem eingehendern Studium dieser Schwefelverbindungen Abstand genommen.

Nach meinen Bestimmungen besitzt Dimethylsulfid, $(CH_3)_2S$, die Dielektrizitätskonstante $\varepsilon = 6{\cdot}2$, während für Äthylmerkaptan, C_2H_5SH, dieselbe Konstante zu $\varepsilon = 7{\cdot}95$ gefunden wurde (Augustin[2])).

Ferner heben wir hervor, dass Merkaptan, C_2H_5SH, nach Ramsay und Shields[3]) zu den nichtassociierten Flüssigkeiten gehört, da der Associationsfaktor $= 1{\cdot}04$ ist.

Auf Grund der geringen Dielektrizitätskonstanten lässt sich nun sehr wohl die überaus geringe dissociierende Kraft beider S-Verbindungen rechtfertigen. Trotzdem bleibt es auffallend, dass der Ersatz von einem O-Atom durch Schwefel: 1. in der Essigsäure (vgl. Tabelle 11 und 12) eine Steigerung der Ionisierungstendenz bewirkt, 2. in dem Äthylalkohol, C_2H_5OH, dagegen eine enorme Verminderung bedingt; parallel damit gehen die Dielektrizitätskonstanten:

Essigsäure, $\varepsilon = 6{\cdot}46$,

der Associationsfaktor beträgt $= 3{\cdot}62$ (*Ramsay* u. *Shields*)[3]), bzw. $1{\cdot}75$ (*Longinescu*);

[1]) Zeitschr. f. anorg. Chemie **15**, 39 (1897).

[2]) Dissertation Leipzig 1898.

[3]) Diese Zeitschr. **12**, 433 (1893).

Thioessigsäure, $\varepsilon = 12{\cdot}8$,
der Associationsfaktor beträgt = 1·62 (*Longinescu*);
Äthylalkohol, C_2H_5OH, $\varepsilon = 21{\cdot}7$,
der Associationsfaktor beträgt = 2·74 (*Ramsay* und *Shields*)[1]);
Äthylmerkaptan, C_2H_5SH, $\varepsilon = 7{\cdot}95$,
der Associationsfaktor beträgt = 1·04 (*Ramsay* und *Shields*)[1]).

Schliesslich steht 3. dieses geringe Ionisierungsvermögen der Sulfide und Merkaptane in direktem Widerspruch mit Brühls[2]) Anschauungen, wonach dem polyvalenten Schwefelatom, z. B. in den Merkaptanen, wegen seiner disponiblen chemischen Valenzen die Eigenschaft zukommen sollte, gute Dielektrika und Dissociatoren zu bilden.

XI. Abschnitt. **Nitroverbindungen.**

Zu den Versuchen wurde je ein Vertreter der Fettreihe und der aromatischen Nitrokörper herangezogen.

Tabelle 45. **Nitromethan**[3]), CH_3NO_2.

Als Elektrolyt diente Tetraäthylammoniumjodid, welches sich leicht löste und eine farblose Lösung ergab.

$N(C_2H_5)_4J$.

Versuchsreihe I. $\varkappa_{25} = 0{\cdot}162.10^{-5}$, $\varkappa_0 = 0{\cdot}128.10^{-5}$, $c = 0{\cdot}0175$.

	$v =$	100	200	400	800	1600	3200
$t = 25°$.	$\Lambda_{korr.} =$	93·65	98·52	104·04	106·72	108·55	109·6
$t = 0°$.	$\Lambda_{korr.} =$	69·80	—	—	80·24	—	—
Temperaturkoeffizient	$c =$	0·0136	—	—	0·0132	—	—

Versuchsreihe II. $\varkappa_{25} = 0{\cdot}323.10^{-6}$, $\varkappa_0 = 0{\cdot}220.10^{-6}$, $c = 0{\cdot}0187$.

	$v =$	100	200	400	800	1600	3200	∞
$t = 25°$.	$\Lambda_{korr.} =$	94·55	102·44	107·8	112·3	114·8	116·0	125·5
$t = 0°$.	$\Lambda_{korr.} =$	71·05	—	—	—	—	86·5	93·5
Temperaturkoeffizient	$c =$	0·0132	—	—	—	—	0·0136	0·0137

Versuchsreihe III. $\varkappa_{25} = 0{\cdot}226.10^{-6}$.

Gesättigte Lösung.

	$v =$	5	10	20
$t = 25°$.	$\Lambda_{korr.} =$	55·3	66·1	75·4

Versuchsreihe IV. $\varkappa_{25} = 0{\cdot}656.10^{-6}$.

	$v =$	10	20	40	80	160	320	∞
$t = 25°$.	$\Lambda_{korr.} =$	66·77	76·00	84·55	91·62	97·60	102·3	
	$\Lambda_\infty =$		117	119	120	120		**120**
Dissociationsgrad	$\alpha =$	0·556	0·633	0·705	0·764	0·813	0·852	1·00

[1]) Loc. cit. [2]) Diese Zeitschr. **30**, 6 (1899).

[3]) Vergl. auch die inzwischen erschienene kurze Mitteilung über Nitromethan: Brunner, Ber. d. d. chem. Ges. **36**, 3297 (1903).

Zusammenstellung der Λ-Werte für $N(C_2H_5)_4J$ bei 25° und höhern Verdünnungen

	v =	100	200	400	800	1600	3200	∞
$t = 25°$. Aus Reihe I: Λ	=	93·65	98·52	104·0	106·7	108·6	109·6	
„ „ II: Λ	=	94·55	102·44	107·8	112·3	114·8	116·0	
im Mittel: Λ	=	94·1	100·5	105·9	109·5	111·7	112·8	
Daraus: Λ_∞	=		125	127	123	119	117	**120**
Dissociationsgrad α	=	0·784	0·837	0·882	0·913	0·931	0·940	1·000

Tabelle 46. **Nitrobenzol**, $C_6H_5NO_2$.

Tetraäthylammoniumjodid als Elektrolyt gibt in Nitrobenzol eine gelbe Lösung.

Versuchsreihe I. $\varkappa_{25} = 0{\cdot}113 . 10^{-6}$.

$N(C_2H_5)_4J$.	v =	100	200	400	800	1600	3200	∞
$t = 25°$.	Λ =	28·49	31·39	33·50	34·98	35·91	36·3	
	Λ_∞ =			41·5	40	39·5	38	**40**
Dissociationsgrad	α =	0·712	0·785	0·837	0·875	0·90	0·91	1·00
(Unterkühlt) $t = 0°$.	Λ =	17·25	—	—	—	—	22·48	**25**
Für 25—0°:								
Temperaturkoeffizient	c =	0·0254	—	—	—	—	0·0245	0·0240

Versuchreihe II. und III. $\varkappa_{25} = 0{\cdot}134 . 10^{-6}$.

Um den Einfluss der Erwärmung beim Auflösen des Elektrolyten und um gesättigte Lösungen zu untersuchen, wurden zwei Versuchsserien angestellt: in der ersten wurde die Auflösung durch Erwärmen und schnell[1]), in der zweiten Serie ohne Erwärmen und durch Schütteln bewerkstelligt: eine Wirkung auf die Λ-Werte ist hierbei nicht zu konstatieren.

	v =	55	110	220	440	∞
$t = 25°$.	Λ_1 =	25·04	28·19	30·68	32·62	
	Λ_2 =	24·98	28·11	30·68	32·62	
im Mittel:	Λ_v =	25·01	28·15	30·68	32·62	
Daraus:	Λ_∞ =		40·2	40·2	40·3	**40**
Dissociationsgrad	α =	0·625	0·704	0·767	0·816	1·000

Die Dielektrizitätskonstante des Nitrobenzols wurde von mir zu $\varepsilon_{20} = 33{\cdot}4$ ermittelt; Drude fand $\varepsilon = 34{\cdot}0$, wogegen Turner $\varepsilon = 36{\cdot}5$ und Löwe $\varepsilon = 37{\cdot}4$ fanden.

Die nebenstehende Tabelle enthält neben den Daten für die beiden eben diskutierten Nitroverbindungen auch die zugehörigen Werte für andere bereits oben erörterte Ionisierungsmittel. Beim Durchmustern der verschiedenen Horizontal- und Vertikalreihen ergeben sich folgende wesentliche Schlüsse:

[1]) Vergl. die eigentümliche Zeitwirkung bei der Leitfähigkeit nach vorangegangener Verdünnung: Euler, Diese Zeitschr. **28**, 623 (1899), sowie die zeitliche Veränderung der innern Reibung: J. Wagner, Diese Zeitschr. **16**, 877 (1903).

	Associationsfaktor nach			Dielektrizitäts-konstante	Dissociation in Prozenten bei $v =$				Grenzwert $\frac{125}{\infty}$
	Ramsay und *Shields*	*Traube*	*Longinescu*		10 Liter	100 Liter	1000 Liter	2000 Liter	
I. Nitromethan, CH_3NO_2	—	(1·88)[1]	—	38·2—40·4	56	78	92	93	120
Parallel: Milchsäurenitril	—	—	—	37·7	—	> 80	89	92	40
Methylcyanid, CH_3CN	1·65	(1·57)	3·1	35·8—36·4	48	74	90	92	200
Methylrhodanid, $CH_3(SCN)$	—	(1·51)	—	35·9—33·3	—	77	89	91	96
Methylalkohol, $CH_3(OH)$	3·43	1·79	3·1	32·5—34·8	49	73	88	90	124
II. Nitrobenzol, $C_6H_5NO_2$	0·93	1·47[2]	1·1	33·4—37·4	—	71	88	90	40
verglichen mit:									
Benzonitril, $C_6H_5(CN)$	0·97	1·0	1·7	26·0	—	61	80	84	56·5
III. Propionitril, C_2H_5CN	1·77 (1·45)	1·14	2·31	27·2 26·5	—	66	84	87	165
Äthylrhodanid, C_2H_5SCN	1·16	1·18	1·6	26·5 31·2	—	63	83	86	84·5
Äthylalkohol, C_2H_5OH	2·74	1·67	2·1	21·7 27·4	—	54	78	82	69

1. Die Nitroverbindungen sind hervorragende Dissociatoren, welche unser Normalsalz $N(C_2H_5)_4J$ bereits bei $v = 10$, resp. 100 Liter zu 56, resp. 71—78% in Ionen gespalten haben.

2. Beim Vergleich mit den andern guten Dissociatoren zeigt sich, dass für korrespondierende Verbindungen (vgl. I., II., III.) die Regel gilt, dass die dissociierende Kraft, experimentell gemessen durch die Dissociationsgrade α, in folgender Reihe abnimmt:

Nitroverbindungen >
Cyanverbindung >
Rhodanverbindungen >
Hydroxylverbindungen.

Die Tendenz, das gelöste Salz in Ionen zu spalten, wächst also in der Reihenfolge von der

OH-Gruppe → *SCN*-Gruppe →
CN-Gruppe → NO_2-Gruppe.

3. Die gleiche Aufeinanderfolge in der ionisierenden Wirkung der verschiedenen Gruppen resultiert auch auf Grund der Daten für die Dielektrizitätskonstante ε, wie solches bereits früher dargelegt worden ist[2]). Die nachstehende Gruppierung veranschaulicht den Zusammenhang beider Eigenschaften für die verschiedenen konstituti-

[1]) Nach Troutons Regel ist Nitromethan associiert, da die Konstante nur 18·7 statt 20·65 beträgt, Nitrobenzol dagegen ist nicht associiert, da seine Konstante den Wert 20·7 erreicht

[2]) Walden, Diese Zeitschrift 46, 183 (1903).

ven Veränderungen in den genannten Lösungsmitteln, wobei α sich auf $v = 100$ und 1000 Liter bezieht.

		NO_2-	$-CN$	$-SCN$	$\leftarrow OH$
CH_3-	ε =	38·2	35·8	35·9	72·5
	α_{100} =	78%	74%	77%	73%
	α_{1000} =	92%	90%	89%	88%
C_2H_5-	ε =	29·5	27·2	26·5	21·7
	α_{100} =	—	66%	63%	56%
	α_{1000} =	—	84%	83%	78%
C_6H_5-	ε =	34·0	26·0	—	—
	α_{100} =	71%	61%	—	—
	α_{1000} =	88%	80%	—	—

4. Der kausale Zusammenhang zwischen den Dissociationsgraden und Dielektrizitätskonstanten zeigt sich auch darin, dass Solvenzien, deren ε-Werte nahezu gleich sind, nahezu die gleichen Beträge für die elektrolytische Dissociation des gelösten Salzes aufweisen.

5. Der Associationsgrad spielt hierbei eine untergeordnete Rolle, so ist z. B. Nitrobenzol ein nichtassociiertes Medium, Methylalkohol dagegen hoch polymer, doch sind die α-Werte und ε-Werte für beide Solvenzien praktisch gleich. Das Paar Propionitril—Benzonitril zeigt ein analoges Verhalten.

6. Die Grenzwerte der elektrischen Leitfähigkeit Λ_∞ stehen in keinem Zusammenhang mit dem Dissociationsvermögen, bzw. den Dielektrizitätskonstanten der betreffenden Solvenzien. —

Aus dem Verhalten des Nitromethans und Nitrobenzols ergibt sich, dass die Nitrogruppe ein hervorragender Träger der dissociierenden Kraft ist, indem sie Isolatoren (z. B. Benzol) in Medien verwandelt, welche die in ihnen gelösten Salze weitgehend in Ionen spalten. Alsdann erschien die Annahme berechtigt, dass eine weitere Anhäufung von Nitrogruppen in einer Verbindung die letztere noch mehr zur Dissociation befähigen würde; es liess sich etwa folgende aufsteigende Reihe für die dissociierende Kraft konstruieren:

$$\underset{\text{Isolator}}{CH_4} < CH_3NO_2 < CH_2(NO_2)_2 < CH(NO_2)_3 < C(NO_2)_4.$$

Nach Hantzschs[1]) bahnbrechenden Untersuchungen über die Ionenisomerie ist $CH(NO_2)_3$, Nitroform, in wässeriger Lösung so erheblich zur Ionisation geneigt, dass es wie eine starke Säure dissociiert ist, dagegen besitzt Nitromethan eine sehr geringe Tendenz zur Ionenbildung.

Tetranitromethan, $C(NO_2)_4$, sollte daher ein Lösungsmittel sein, das ein vorzügliches Ionisierungsmittel Salzen gegenüber abgibt.

[1]) Ber. d. d. chem. Ges. **32**, 628 (1899).

Tabelle 46a.

Tetranitromethan, $C(NO_2)_4$, (Kahlbaumsches Präparat) wurde durch Waschen und durch fraktionierte Destillation gereinigt. Sein Schmelzpunkt war $+13{\cdot}8^0$; das spezifische Gewicht betrug bei 25^0: $d_{25}/4\,\text{vac} = 1{\cdot}6330$. Bei der Ermittlung der spezifischen Refraktion ergab sich: $n_D^{25} = 1{\cdot}435\,93$, daraus die Molekularrefraktion $= \frac{(n^2-1).M}{(n^2+2)d}$ $= 31{\cdot}40$. Hieraus resultiert für je eine Gruppe $NO_2 = 7{\cdot}20$, ein Wert, welcher erheblich grösser ist als der sonst für die Nitrogruppe der Fettkohlenwasserstoffe ermittelte ($= 6{\cdot}71$). Hieraus ist zu folgern, dass die Konstitution der NO_2-Gruppe in diesem Körper eine andere ist, als z. B. in dem Ausgangsglied CH_3NO_2.

Wenn solches angenommen wird, dann lässt sich auch das eigenartige und abweichende Verhalten des Tetranitromethans als Ionisierungsmittel deuten. Die spezifische Leitfähigkeit des Tetranitromethans bei 25^0 ist praktisch gleich Null; sein Lösungsvermögen für Salze ist sehr gering, und durch Erwärmen gesättigte Lösungen von Salzen, wie $N(C_2H_5)_4J$ und Kobaltbromid, von Säuren, wie Chloressigsäure, von Brom u. a., weisen kein messbares elektrisches Leitvermögen auf.

So befremdlich dieses Verhalten des Tetranitromethans ist, indem es die Analogieschlüsse über den Haufen wirft, so steht es anderseits im vollen Einklang mit dem Befunde hinsichtlich der Dielektrizitätskonstante: diese ist seinerzeit (vgl. I. Teil meiner Untersuchungen) von mir ermittelt worden und betrug:

$$\varepsilon_{20} < 2{\cdot}2.$$

Hiernach ist das Tetranitromethan ein Isolator, analog den Kohlenwasserstoffen, dem Schwefelkohlenstoff u. a., und seine dissociierende Kraft muss nach der Gesetzmässigkeit von Nernst-Thomson praktisch Null sein.

Dies Beispiel diente abermals als eine gute Illustration für die grosse Bedeutung der Nernst-Thomsonschen Wechselbeziehung zwischen Dielektrizitätskonstanten und Dissociationsvermögen, es erweist die grossen Vorzüge dieser Regel vor den andern diagnostischen Mitteln, welche zur Vorherbestimmung der dissociierenden Kraft eines Lösungsmittels benutzt werden.

Es sei noch erwähnt, dass Tetranitromethan, $C(NO_2)_4$, hinsichtlich seiner dissociierenden Kraft analog sich verhält dem Stickstoffperoxyd, $(NO_2)_2$, welches ebenfalls, entgegen den chemischen Analogieschlüssen, ein Isolator ist, wie meine eigenen Versuche an Ammoniumsalzen und Tribromessigsäure, sowie die Versuche von Frankland und

Farmer[1]) dargetan haben. Und wiederum stehen diese negativen Ergebnisse im besten Einklang mit den dielektrischen Eigenschaften des Körpers, insofern als die Dielektrizitätskonstante des flüssigen N_2O_4 bei 15° zu $\varepsilon = 2{\cdot}56$ gefunden worden ist[2]).

XII. Abschnitt. **Nitrosodimethylin,** $\begin{matrix}CH_3\\CH_3\end{matrix}\!\!>\!N\!-\!NO.$

Tabelle 47.

Nitrosodimethylin ist eine relativ leicht veränderliche Flüssigkeit; durch Licht- und Zeiteinfluss verschiebt sich die Leitfähigkeit des Körpers. Infolgedessen wurde das Lösungsmittel unmittelbar vor jeder Versuchsreihe frisch destilliert; die Elektroden des Widerstandsgefässes waren blank (unplatiniert), um einen etwaigen katalytischen Einfluss tunlichst zu verringern. Als Elektrolyt kam Tetraäthylammoniumjodid in Anwendung; die Lösung wies dieselbe grünlichgelbe Farbennuance auf, wie das reine Lösungsmittel. — Infolge der grossen Eigenleitfähigkeit des Solvens erreichen die Korrektionen solche Dimensionen, dass die Λ-Werte an ihrer Genauigkeit starke Einbusse erleiden.

$N(C_2H_5)_4J$. Versuchsreihe I.

$\varkappa_{25} = 2{\cdot}70.10^{-5}$, $\varkappa_0 = 1{\cdot}99.10^{-5}$, $c = 0{\cdot}0143$.

	v =	500	1000
$t = 25°$.	$\Lambda_{korr.}$ =	80·83	84·40
$t = 0°$.	$\Lambda_{korr.}$ =	59·20	62·00
Temperaturkoeffizient	c =	0·0146	0·0144

Versuchsreihe II. $\varkappa_{25} = 1{\cdot}615.10^{-5}$, $\varkappa_0 = 1{\cdot}192.10^{-5}$, $c = 0{\cdot}0142$.

	v =	250	500	1000	2000
$t = 25°$.	$\Lambda_{korr.}$ =	77·42	81·59	84·00	86·40
$t = 0°$.	$\Lambda_{korr.}$ =	56·40	—	—	63·40
Temperaturkoeffizient	c =	0·0149	—	—	0·0145

Zusammenstellung der Λ-Werte für $N(C_2H_5)_4J$ bei 25°.

v	=	250	500	1000	2000	∞
Λ_1	=	—	80·83	84·40	—	
Λ_2	=	77·42	81·59	84·00	86·40	
im Mittel Λ	=	77·42	81·21	84·20	86·40	
Λ_∞	=	95·7	95·7	95·0		**95·0**
Dissociationsgrad α	=	0·81	0·86	0·89	0·91	1·00

Diese Daten erweisen die grosse dissociierende Kraft des Nitrosodimethylins. Erwähnt sei noch, dass auch die Dielektrizitätskonstante dieses Lösungsmittels einen hohen Wert besitzt, und zwar ist $\varepsilon = 53{\cdot}3$.

[1]) Journ. Chem. Soc. **79**, 1356 (1901).

[2]) Schlundt, Journ. Phys. Chem. **8**, 128 (1904).

Zusatz. Im Zusammenhang mit den Nitro- und Nitrosokörpern der beiden voranstehenden Abschnitte sei noch in kurzen Worten das Verhalten eines Oxims als ionisierendes Medium beschrieben.

Tabelle 48. **Methylaldoxim,** $CH_3CH.NOH$.

Zu den — negativ verlaufenen — Versuchen wurde käufliches (Kahlbaumsches) Aldoxim benutzt; dasselbe ist flüssig und stellt das Gemisch beider Stereoisomeren dar.

Die spezifische Leitfähigkeit des durch Destillation gereinigten Produktes war:

$$\varkappa_{25} < 0{\cdot}10.10^{-7};$$

das Lösungsvermögen des Körpers, Salzen gegenüber, war sehr gering, — durch Erwärmen konnte von Tetraäthylammoniumjodid eine farblose Lösung bereitet werden.

$N(C_2H_5)_4J$. $v = 256$

$t = 25°$. Die Leitfähigkeit war praktisch dieselbe, wie für das Lösungsmittel allein.

Desgleichen erwies sich auch eine CoJ_2-Lösung als Nichtelektrolyt.

Das Methylaldoxim vermag daher die zitierten Salze nicht in Ionen zu spalten. Dieses Verhalten passt sich sehr wohl der Nernst-Thomsonschen Regel über die massgebende Rolle der Dielektrizitätskonstanten an; für dasselbe Aldoxim habe ich (vgl. I. Teil)

die Dielektrizitätskonstante $\varepsilon_{25} = 3{\cdot}4$ gefunden.

Zieht man anderseits in Betracht, dass in dem Oxim zwei polyvalente Elemente, das Stickstoff- und Sauerstoffatom, sich befinden, so sollte erwartet werden, dass die Gruppe $-\overset{|}{N}-OH$ gerade der Träger einer ausgeprägten dissociierenden Kraft sein würde: solches folgt ungezwungen aus den Brühlschen[1]) Anschauungen. Der Versuch bestätigt aber nicht die Erwartung[2]).

XIII. Abschnitt. **Ketone.**

Aus der Klasse der Ketone wurden die beiden zur Fettreihe gehörigen Individuen: Aceton und Acetylaceton, auf ihr dissociierendes Vermögen geprüft. Für beide Lösungsmittel kam als Salz wiederum Tetraäthylammoniumjodid in Anwendung.

Tabelle 49. **Aceton,** CH_3COCH_3.

Tetraäthylammoniumjodid löst sich in Aceton schwer, so dass die Ausgangskonzentration $v = 256$ bereits einer gesättigten Lösung nahe

[1]) Diese Zeitschr. **30**, 2. 6 (1899).

[2]) Vergl. jedoch Dutoit und Fath, Chem. Centralblatt 1904, I, 256.

kommt. Die Lösung ist farblos; abwechselndes Abkühlen und Erwärmen derselben zwischen 25° und 0° bewirkt keine Änderung des Leitvermögens der Lösung.

$N(C_2H_5)_4J$[1]. Versuchsreihe I.

	v =	256	512	1024	2048	∞
t = 25°.	Λ =	135·0	151·2	165·5	176·8	222
t = 0°.	Λ =	112·0	—	135·5	144·3	177
Temperaturkoeffizient	c =	0·0082	—	0·0088	0·0090	0·0102

Versuchsreihe II. $\varkappa_{25} = 0{\cdot}321.10^{-6}$.

	v =	256	512	1024	2048	4096
t = 25°.	($\Lambda_{unkorr.}$ =	137·3	153·1	169·7	181·5	189·6)
	$\Lambda_{korr.}$ =	137·2	152·9	169·4	180·9	188·3

Versuchsreihe III. $\varkappa_{25} = 0{\cdot}173.10^{-6}$.

Die Auflösung wurde durch andauerndes Erwärmen (ca. 40°) bewirkt.

	v =	110	220	440	880
t = 25°.	$\Lambda_{korr.}$ =	115·0	132·6	149·4	164·2

Zusammenstellung der Λ-Werte für $N(C_2H_5)_4J$ bei 25°.

	v =	110	256	512	1024	2048	4096	∞
	Λ_1 =	—	135·0	151·2	165·5	176·8	—	
	Λ_2 =	—	137·2	152·9	169·4	180·9	188·3	
	Λ_3 =	115·0	—	—	—	—	—	
im Mittel	Λ_v =	115·0	136·1	152·1	167·5	178·9	188·3	
daraus	Λ_∞ =		214	227	223	225		**225**
Dissociationsgrad	α =	0·51	0·605	0·676	0·744	0·795	0·837	1·000

Tabelle 50. **Acetylaceton,** $CH_3COCH_2.COCH_3$.

Als Elektrolyt diente wiederum Tetraäthylammoniumjodid; das Salz löst sich recht leicht und gibt gelblich gefärbte Lösungen, die mit steigender Verdünnung farblos werden.

$N(C_2H_5)_4J$. Versuchsreihe I.

$\varkappa_{25} = 0{\cdot}279.10^{-6}$, $\varkappa_0 = 0{\cdot}202.10^{-6}$; c = 0·0156.

	v =	170	2100	∞
t = 25°.	$\Lambda_{korr.}$ =	54·36	70·15	82
t = 0°.	$\Lambda_{korr.}$ =	38·00	48·89	57
Temperaturkoeffizient	c =	0·0172	0·0173	0·0175

Versuchsreihe II. $\varkappa_{25} = 0{\cdot}58.10^{-6}$.

	v =	200	400	800	1600	3200	6400	∞
t = 25°.	$\Lambda_{korr.}$ =	57·33	62·39	65·96	68·70	70·52	71·62	
daraus	Λ_∞ =		82·0	78·9	79·7	77·6	76·0	80·5

[1]) Die Leitfähigkeit dieses Salzes in Acetonlösung ist bereits von Carrara (Gazz. chim. ital. **27**, I, 214. 1897) gemessen worden, die Daten weichen aber sehr erheblich von den nachstehenden Zahlen ab.

Versuchsreihe III. $\varkappa_{25} = 0{\cdot}310 . 10^{-6}$.

	v =	200	400	800	1600	3200	6400	∞
$t = 25°$.	(Λ_{unkorr} =	56·20	61·64	65·56	68·91	71·29	73·59)	
	$\Lambda_{korr.}$ =	56·14	61·52	65·32	68·42	70·31	71·64	
daraus	Λ_∞ =	82·4	79·6	80·5	77·6	76·6		81

Mittelwerte für $N(C_2H_5)_4J$ bei 25°.

	v =	200	400	800	1600	3200	6400	∞
Reihe II	Λ =	57·33	62·39	65·96	68·70	70·52	71·62	80·5
Reihe III	Λ =	56·14	61·52	65·32	68·42	70·31	71·64	81
im Mittel	Λ =	56·74	61·96	65·64	68·56	70·42	71·63	81
Dissociationsgrad	α =	0·70	0·77	0·81	0·85	0·87	0·90	1·00

Zum bessern Überblick stellen wir die für Aceton und Acetylaceton gewonnenen Zahlen tabellarisch zusammen und vergleichen wiederum diese beiden Solvenzien mit andern ionisierenden Medien.

	Associationsfaktor nach			Grenzwert Λ_∞ bei 25°	Dielektrizitäts-konstanten	Dissociation von $N(C_2H_5)_4J$ bei		
	Ramsay und *Shields*	*Traube*	*Longinescu*			v = 200 Liter	v = 1000 Liter	v = 2000 Liter
Aceton, CH_3COCH_3	1·26	1·53	1·6	225	20·7; 21·9	58 %	74 %	80 %
Verglichen mit:								
Propionaldehyd, $C_2H_5CO.H$	—	—	1·4	ca. 145	18·5; 14·4	ca. 61 „	ca. 73 „	—
Acetaldehyd, $CH_3CO.H$	—	—	2·0	ca. 180 (0°)	21·2; 18·6	—	ca. 84 „	ca. 86 „
Äthylalkohol, CH_3CH_2OH	2·74	1·67	2·1	60	21·7; 27·4	62 „	78 „	82 „
Acetylaceton, $CH_3COCH_2COCH_3$	—	(1·78)	—	81	25·1; 26·0	70 „	82 „	85 „
Cyanessigsäureäthyl-ester, $CH_2CNCOOC_2H_5$	—	(1·32)	—	28·2	26·2	72 „	83 „	87 „
Propionitril, C_2H_5CN	1·77	1·14	2·3	165	27·2	73 „	84 „	87 „

Aus der Tabelle entnehmen wir, dass dem Aceton eine geringere dissociierende Kraft zukommt als dem Acetylaceton: die α-Werte des letztern Solvens für dasselbe Salz und dieselben Verdünnungen sind erheblich grösser als im Aceton. Diese, aus den Leitfähigkeitsdaten resultierende Tatsache steht im Einklang mit den Dielektrizitätskonstanten beider Solvenzien. Die Einführung einer weitern Gruppe CH_3CO— in das Aceton hat also die Ionisierungstendenz des letztern gesteigert. Vergleichen wir nun Aceton, C_3H_6O, mit dem isomeren Propionaldehyd,

C_3H_6O, so zeigt sich eine nahe Übereinstimmung hinsichtlich des Dissociationsvermögens beider Medien: die α-Werte derselben, gleichwie ihre ε-Werte weichen nur wenig voneinander ab.

Stellen wir nun Acetylaceton solchen Medien gegenüber, welche die gleichen Dissociationsgrade α aufweisen, so bemerken wir wiederum eine grosse Annäherung, bzw. Übereinstimmung auch der Daten für die Dielektrizitätskonstanten ε.

Dagegen führen beide Solvenziengruppen zu dem Resultat, dass die Associationsfaktoren keinerlei sichtbare Beziehung zu der dissociierenden Kraft der fraglichen Solvenzien besitzen. In gleicher Weise unabhängig von der Association, Dissociation und Dielektrizitätskonstante sind die Grenzwerte Λ_∞ der elektrischen Leitfähigkeit. —

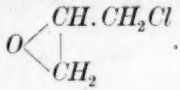
XIV. Abschnitt. **Epichlorhydrin,** 

Tabelle 51.

Das Epichlorhydrin besitzt eine Konstitution, welche nicht ohne weiteres erlaubt, eine einigermassen zuverlässige Diagnose hinsichtlich seiner dissociierenden Kraft zu stellen. Es enthält keine der bisher als Träger dieser Kraft bekannten Gruppen; dagegen wissen wir, dass die Halogenkohlenwasserstoffe schlechte Dissociatoren sind, und das gleiche gilt für den Sauerstoff, wenn er als Äthersauerstoff in einer Verbindung vórkommt, — Äthyläther ist bekanntlich ein minderwertiges Ionisierungsmittel. Es erschien demnach wenig wahrscheinlich, dass Epichlorhydrin zu der Kategorie der guten Dissociatoren gehören würde. Die Versuche haben aber erwiesen, dass dieses Lösungsmittel ein ausgeprägtes Vermögen besitzt, die Salze zu dissociieren, bzw. gut leitende Lösungen zu bilden.

Die Eigenleitfähigkeit ist derart gering, dass sie sehr wohl vernachlässigt werden konnte; die Λ-Werte werden also — wegen der anzubringenden sehr kleinen Korrektion für die Leitfähigkeit des Solvens — eine grosse Genauigkeit erlangen. Während nun die Jodide der substituierten Ammoniumbasen noch relativ recht leicht in Lösung gebracht werden können, ist das Lösungsvermögen des Epichlorhydrins für die Bromide und Chloride dieser Basen schon recht gering. Der wesentliche Übelstand bei der Verwendung dieses Ionisierungsmittels besteht aber darin, dass es einer leichten Zersetzung fähig ist: sowohl das freie Solvens, als auch die Lösungen verändern sich beim Stehenlassen und im Tageslicht schnell, wobei sie eine Gelbfärbung, bzw. einen stechenden Geruch aufweisen.

A. $N(C_2H_5)_4J$. Versuchsreihe I. $\varkappa_{25} = 0{\cdot}88.10^{-7}$.

	v =	100	200	400	800	∞
$t = 25°$.	$\Lambda_{korr.}$ =	40·03	45·09	49·7	53·8	
daraus	Λ_∞ =	64·6	67·2	68·6		**66·8**

$N(C_2H_5)_4J$. Versuchsreihe II.

	v =	100	200	400	800	∞
$t = 25°$.	$\Lambda_{unkorr.}$ =	40·01	45·14	49·9	54·0	
	$\Lambda_{korr.}$ =	40·01	45·13	49·87	53·94	
	Λ_∞ =	64·6	67·9	69·1		**67·2**

$N(C_2H_5)_4J$. Versuchsreihe III. $\varkappa_{25} = 0{\cdot}60.10^{-7}$.

v =	100	200	400	800	1600	3200	6400	12000	25600	∞
$t = 25°$.										
$\Lambda_{unkorr.}$ =	39·82	44·88	49·36	53·44	56·86	58·94	60·78	62·09	63·16	
$\Lambda_{korr.}$ =	39·82	44·87	49·34	53·39	56·76	58·75	60·40	61·32	61·62	
daraus										
Λ_∞ =	64·2	66·8	68·1	69·96	66·8	66·5	64·9			i. M. 66.6

$N(C_2H_5)_4J$. Versuchsreihe IV.

$\varkappa_{25} = 0{\cdot}52.10^{-7}$, $\varkappa_0 = 0{\cdot}39.10^{-7}$, c = ca. 0·0134.

v =	195	390	780	1560	∞
$t = 25°$. $\Lambda_{korr.}$ =	44·19	48·62	52·21	55·72	65·8
$t = 0°$. $\Lambda_{korr.}$ =	31·11	33·72	35·51	37·97	43·2
Temperaturkoeffizient c =	0·0168	0·0177	0·0188	0·0187	0·0209

Zusammenstellung der Λ-Werte für $N(C_2H_5)_4J$ bei 25°.

v =	100	200	400	800	1600	3200	6400	12800	25600	∞
Aus Serie I.										
Λ =	40·03	45·09	49·7	53·8	—	—	—	—	—	66·8
Aus Serie II.										
Λ =	40·01	45·13	49·9	53·9	—	—	—	—	—	67·2
Aus Serie III.										
Λ =	39·82	44·87	49·3	53·4	56·8	58·8	60·4	61·3	61·6	66·6
im Mittel										
Λ_v =	39·97	45·03	49·6	53·7	56·8	58·8	60·4	61·3	61·6	66·8
daraus										
$\alpha = \frac{\Lambda_v}{\Lambda_\infty}$ =	0·60	0·67	0·74	0·80	0·85	0·88	0·90	0·92	0·93	

Im Zusammenhang hiermit wurden nun noch andere Salze der Messung unterworfen, und zwar:

Tetraäthylammoniumchlorid, $N(C_2H_5)_4Cl$,
Tetramethylammoniumjodid, $N(CH_3)_4J$,
Tetramethylammoniumbromid, $N(CH_3)_4Br$, und
Tetramethylammoniumchlorid, $N(CH_3)_4Cl$, sowie
Tetrapropylammoniumjodid, $N(C_3H_7)_4J$.

B. **Tetraäthylammoniumchlorid**, $N(C_2H_5)_4Cl$.

$\varkappa_{25} = 0{\cdot}34 \cdot 10^{-7}$.

	v =	195·8	389·6	779·2	1558·4	3117	6234	12468	∞
$t = 25°$.	$\Lambda_{unkorr.}$ =	41·77	45·71	49·29	52·43	54·70	56·65	57·64	
	$\Lambda_{korr.}$ =	41·76	45·70	49·26	52·38	54·59	56·43	57·20	
	Λ_∞ =	60·9	62·8	64·4	63·2	62·8			62·8
Dissociationsgrad α =		0·675	0·728	0·784	0·834	0·87	0·90	0·91	1·00

C. **Tetramethylammoniumjodid**, $N(CH_3)_4J$.

Versuchsreihe I. $\varkappa_{25} = 0{\cdot}81 \cdot 10^{-7}$.

Gelöst unter Erwärmen, da schwer löslich.

	v =	400	800	1600	3200	6400	12800	25600	∞
$t = 25°$.	$\Lambda_{unkorr.}$ =	37·31	43·92	50·07	55·46	59·87	63·36	66·56	
	$\Lambda_{korr.}$ =	37·28	43·86	49·94	55·20	59·36	62·33	64·51	
	Λ_∞ =	(68·9)	72·8	75·3	75·0	73·3	72·6		73·8

Versuchsreihe II. $\varkappa_{25} = 0{\cdot}51 \cdot 10^{-7}$.

Die Auflösung geschah durch Schütteln bei 25°, dann Erwärmen bei 65°.

$t = 25°$.	v =	805·8	1612	3223	6446	12892	∞
	$\Lambda_{unkorr.}$ =	44·97	51·15	56·20	59·6	62·8	
	$\Lambda_{korr.}$ =	44·93	51·07	56·15	59·3	62·6	
	Λ_∞ =	74·7	75·1	71·7	73·3		73·7

Versuchsreihe III. $\varkappa_{25} = 0{\cdot}52 \cdot 10^{-7}$.

Die Auflösung vollzog sich beim Schütteln (25°) durch $^1/_2$ stündiges Erwärmen auf 50°.

	v =	790	1580	3160	6320	12640	∞
$t = 25°$.	$\Lambda_{korr.}$ =	46·45	52·11	56·48	59·82	62·54	
	Λ_∞ =	74·2	72·7	72·7	72·2		73·0

Um zu prüfen, ob nicht die Erwärmung beim Lösen die Ursache ist, dass von der Serie I. an die Anfangswerte für Λ_v umso geringer sind, je höher die Temperatur war, und je länger der Auflösungsprozess dauerte, wurden folgende Versuche angestellt.

Versuchsreihe IV. $\varkappa_{25} = 0{\cdot}39 \cdot 10^{-7}$.

Das Jodid wurde feinstens gebeutelt; durch Schütteln im Thermostaten bei 25° liess sich das Pulver im Verlauf von 2—3 Stunden in Lösung bringen.

	v =	801·6	1603	3206	6413	12826	∞
$t = 25°$.	$\Lambda_{korr.}$ =	49·28	54·59	58·68	61·66	63·46	
	Λ_∞ =	75·0	74·5	72·9	(70·2)		74·1
	($\Lambda_{unkorr.}$ =	49·31	54·65	58·80	61·91	63·96)	

Versuchsreihe V. $\varkappa_{25} = 0{\cdot}46 \cdot 10^{-7}$.

Das zweimal gebeutelte Pulver löste sich bei Zimmertemperatur durch Schütteln in ca. 2 Stunden.

	v =	789	1595	3190	6380	12760	25520	∞
$t = 25°$.	$\Lambda_{korr.}$ =	49·18	54·65 ⟷ 57·75		61·0	62·5	63·6	
	Λ_∞ =	76·2		72·0				74·1

Nach der Verdünnung $v = 1595$ wurde in den Beobachtungen eine Unterbrechung von $1^1/_2$ Stunden gemacht. Der Zeiteinfluss tritt hier sofort zutage: während die ersten Werte für Λ_v denen in der Reihe IV. gleichen, tritt von $v = 3190$ an eine sichtbare Abnahme der molekularen Leitfähigkeit und eine Annäherung der Λ-Werte an die Grössen der Reihe III. auf.

Zusammenstellung der Λ-Werte für $N(CH_3)_4J$ bei 25°:

		$v =$	400	800	1600	3200	6400	12800	25600	∞
Reihe	I.	$\Lambda =$	37·3	43·9	49·9	55·2	59·4	62·3	64·5	73·8
„	II.	$\Lambda =$	—	44·9	51·0	56·1	59·2	62·1	—	73·7
„	III.	$\Lambda =$	—	46·5	52·2	56·5	59·9	62·6	—	73·0
„	IV.	$\Lambda =$	—	49·3	54·6	58·7	61·7	63·5	—	74·1
„	V.	$\Lambda =$	—	49·2	54·7	57·8	61·1	62·6	63·7	74·1
im Mittel		$\Lambda =$	37·3	46·8	52·5	56·9	60·2	62·6	64·1	73·8
Dissociationsgrad		$\alpha =$	0·51	0·63	0·71	0·77	0·82	0·85	0·87	1·00

D. Tetramethylammoniumbromid, $N(CH_3)_4Br$.

Versuchsreihe I. $\varkappa_{25} = 0{\cdot}83.10^{-7}$.

Die feinverriebene Substanz durch andauerndes Schütteln (5—8 Stunden) in Lösung gebracht.

		$v =$	1014	2019	4038	8076	16152	∞
$t = 25°$.	$\Lambda_{korr.}$	=	44·84	50·95	55·80	59·3	62·0	
	Λ_∞	=		74·9	73·9	72·6	(71·8)	73·8

Versuchsreihe II. $\varkappa_{25} = 0{\cdot}43.10^{-7}$.

Das feinpulverige Salz wurde durch intensives Schütteln innerhalb 8—9 Stunden gelöst.

		$v =$	972	1934	3869	7738	15476	∞
$t = 25°$.	$\Lambda_{korr.}$	=	44·12	50·33	55·19	58·91	61·20	
	Λ_∞	=		73·2	74·3	73·1	(69·9)	73·5

Auch für dieses Salz wurde der Einfluss der Zeit durch einige Versuche näher bestimmt.

Versuchsreihe III.

Die Lösung $v = 1014$ (Versuchsreihe I) wurde 18 Stunden im Dunkeln stehen gelassen; die Leitfähigkeit betrug hiernach $\Lambda_v = 44{\cdot}39$ (gegen 44·84). Eine andere Probe derselben ursprünglichen Lösung verblieb 8 Stunden im Tageslicht und 10 Stunden im Dunkeln; Λ_v war gefallen auf = 44·12 (gegen 44·84).

Versuchsreihe IV. $\varkappa_{25} = 0{\cdot}79.10^{-7}$.

Die Lösung wurde bereitet, indem ein bekanntes Volumen des Solvens mit überschüssigem Salz gesättigt, filtriert und auf Λ gemessen wurde. Durch Abdunsten der Flüssigkeit aus einem aliquoten Teil und Wägen des Rückstandes wurde die Konzentration bestimmt.

	v =	1032	2064	Aus den vorigen Reihen graphisch interpoliert:	1032	2064
$t = 25°$.	$\Lambda_{korr.}$ =	45·8	51·5		45·0	51·0

Die Lösung $v = 1032$ blieb 16 Stunden im diffusen Licht; nachher betrug $\Lambda_{korr.} = 45{\cdot}17$, — also war eine Abnahme um 1·4 % eingetreten.

Zusammenfassung der Λ-Werte für $N(CH_3)_4Br$ bei 25°.

	v =	1000	2000	4000	8000	16000	∞
Aus Reihe I.	Λ =	44·75	50·8	55·6	59·0	62·0	73·8
„ „ II.	Λ =	44·35	50·5	55·3	59·0	61·4	73·5
im Mittel	Λ =	44·55	50·65	55·45	59·0	61·7	73·7
Dissociationsgrad	α =	0·604	0·687	0·75	0·80	0·84	1·00

E. Tetramethylammoniumchlorid, $N(CH_3)_4Cl$.

Das Salz ist hygroskopisch; die Auflösung trat nach achtstündigem Schütteln ein.

Versuchsreihe I. $\varkappa_{25} = 0{\cdot}52.10^{-7}$.

$t = 25°$.	v =	653	1300	2600	5200	10400	20800	∞
	($\Lambda_{unkorr.}$ =	37·30	43·44	49·36	54·32	57·86	60·46)	
	$\Lambda_{korr.}$ =	37·27	43·37	49·22	54·05	57·32	59·37	
	Λ_∞ =	67·2	71·6	72·4	69·3	67·4		70
Dissociationsgrad	α =	0·53	0·62	0·70	0·77	0·82	0·85	1·00

Beim Stehenlassen der Lösungen tritt — im Gegensatz zu den bereits besprochenen Salzen — eine messbare Zunahme (ca. 1 %) der Leitfähigkeit ein.

F. Tetrapropylammoniumjodid, $N(C_3H_7)_4J$.

Das Salz ist im Gegensatz zu sämtlichen oben gemessenen Salzen leicht löslich.

Versuchsreihe I. $\varkappa_{25} = 0{\cdot}48.10^{-7}$.

	v =	100	200	400	800	1600	3200	6400	12800	∞
$t = 25°$.	($\Lambda_{unkorr.}$ =	35·75	40·40	44·05	47·44	50·32	52·44	53·89	55·07)	
	$\Lambda_{korr.}$ =	35·75	40·40	44·03	47·40	50·25	52·29	53·58	54·46	
	Λ_∞ =	57·8	58·4	60·0	61·0	60·0	58·6	57·7		59

Versuchsreihe II. $\varkappa_{25} = 0{\cdot}40.10^{-7}$.

	v =	100	200	400	800	1600	3200	∞
$t = 25°$.	$\Lambda_{korr.}$ =	35·88	40·08	44·05	47·51	50·18	52·6	
	Λ_∞ =	56·0	59·4	60·6	60·5			59

Versuchsreihe III. $\varkappa_{25} = 0{\cdot}40.10^{-7}$.

$v = 97{\cdot}6$

$t = 25°$. $\Lambda = 35{\cdot}72$

$t = 0°$. $\Lambda = 25{\cdot}25$

Temperaturkoeffizient $c = 0{\cdot}0166$.

Zusammenstellung der Λ-Werte für $N(C_3H_7)_4J$ bei 25°:

	v =	100	200	400	800	1600	3200	6400	12800	∞
I. Reihe:	Λ =	35·75	40·40	44·03	47·40	50·25	52·29	53·58	54·46	59·0
II. Reihe:	Λ =	35·88	40·08	44·05	47·51	50·19	52·60	—	—	59·0
im Mittel:	Λ =	35·82	40·24	44·04	47·46	50·22	52·45	53·58	64·46	59·0
Dissociationsgrad	α =	0·61	0·68	0·75	0·80	0·85	0·89	0·91	0·92	1·00

Zur bessern Übersicht wollen wir nunmehr die an den sechs Salzen ermittelten Daten über die Leitfähigkeit im Zusammenhang diskutieren. Fragen wir zunächst nach dem Dissociationsgrade. Folgende Tabelle wird kurze Antwort geben.

Dissociationsverhältnisse in Epichlorhydrin bei 25° für die Salze:

Kationen		Anionen		
		J'	Br'	Cl'
1. $N(CH_3)_4^{\cdot}$	$v = 1000$	65%	60%	58%
	$v = 10000$	84	82	82
2. $N(C_2H_5)_4^{\cdot}$	$v = 1000$	81	—	80
	$v = 10000$	91	—	91
3. $N(C_3H_7)_4$	$v = 1000$	81	—	—
	$v = 10000$	91	—	—

Die Dissociationsgrade der verschiedenen binären Salze bei sonst gleichen Versuchsbedingungen sind untereinander verschieden. Je nach der Natur des Kations ist der Dissociationszustand ein verschiedener; dagegen weisen die Salze der gleichen Base mit verschiedenen Säuren nahezu die gleichen Dissociationsgrade auf. Wir hatten bereits beim Acetonitril (Tabelle 31) die Gelegenheit, auf diese — den Dissociationsverhältnissen in Wasser scheinbar zuwiderlaufende — Tatsachen hinzuweisen; daselbst konnten wir jedoch zahlenmässig dartun, dass der individuelle Faktor auch in wässerigen Salzlösungen sich deutlich offenbart, indem bei geeigneter (erheblicher) Konzentration die verschiedenen binären Salze je nach ihrer spezifischen Natur nicht gleich stark in die Ionen zerfallen: mit wachsender Verdünnung nähern sich jedoch alle Salze dem gleichen Dissociationszustande, was sowohl für Wasser und Acetonitril, als auch für Epichlorhydrin als Lösungsmittel gilt.

Alsdann wollen wir die Grenzwerte des Leitvermögens Λ_∞^{25} für die sechs Salze miteinander vergleichen. Wir ordnen die letztern wiederum nach dem additiven Schema:

Kationen	Anionen			
	J'	Br'	Cl'	
$N(CH_3)_4^{\cdot}$	73·8	73·7	70·0	$\Delta = 7{\cdot}2$
	$\Delta = 7{\cdot}0$	$\Delta = 3{\cdot}8$		
$N(C_2H_5)_4^{\cdot}$	66·8	—	62·8	
	$\Delta = 7{\cdot}8$	$\Delta = 4$		
$N(C_3H_7)_4^{\cdot}$	59·0	—	—	

Es resultiert, dass die Λ_∞ sich diesem additiven Schema sehr wohl einordnen; die Unterschiede Δ in den vertikalen Reihen [zwischen $N(CH_3)_4^{\cdot}$ und $N(C_2H_5)_4^{\cdot}$] betragen $\Delta = 7{\cdot}0 - 7{\cdot}2$, also praktisch gleich, und dieselbe Beziehung tritt auf in den Horizontalreihen (zwischen J' und Cl'), wo $\Delta = 3{\cdot}8 - 4{\cdot}0$ ist. Dies besagt nun, dass das Kohlrauschsche Gesetz von der unabhängigen Wanderung der Ionen auch für binäre Salze in Epichlorhydrinlösungen Geltung besitzt.

Im einzelnen lässt sich noch hervorheben, dass: 1. die Wanderungsgeschwindigkeit der Kationen umso kleiner ist, je komplexer dasselbe, also je grösser die Anzahl Atome in dem Kation ist:

$$N(CH_3)_4^{\cdot} > N(C_2H_5)_4^{\cdot} > N(C_3H_7)_4^{\cdot},$$

und dass: 2. von den Anionen (Chlor, Brom, Jod) das mit dem kleinsten Atomgewicht die geringste Wanderungsgeschwindigkeit aufweist:

$$J' = Br' > Cl'.$$

Auch diese Beziehungen entsprechen ziemlich genau den in wässerigen Lösungen beobachteten Tatsachen.

Unsere erste Tabelle gab die Zahlen über die Dissociationsverhältnisse in Epichlorhydrinlösungen; dem Epichlorhydrin kommt also eine ausgeprägte dissociierende Kraft zu. Wenn wir die chemische Konstitution dieses Lösungsmittels daraufhin prüfen, welche Elemente oder Gruppen die Träger dieser Kraft sein könnten, so ist nur eine Antwort möglich, nämlich dass der Sauerstoff in Ringbindung die Ursache für das konstatierte Dissociationsvermögen abgibt. Es wäre daran zu erinnern, dass tatsächlich auch bei andern Verbindungen der gleiche konstitutive Faktor für die dissociierende Kraft massgebend sein kann (vgl. Furfurol- und Citrakonsäureanhydrid, Tabelle 7 und 15).

Es restiert noch die Frage nach dem etwaigen Zusammenhang des Dissociationsvermögens von Epichlorhydrin mit seinen physikalischen Eigenschaften, speziell mit seinem Associationsfaktor und der Dielektrizitätskonstante. Für den Associationsgrad des Epichlorhydrins liegt die Angabe von Longinescu vor, und zwar ist der Associationsfaktor $= 1{\cdot}0$. Also zeigt sich wiederum, dass eine ausgeprägte dissociierende Kraft vorhanden sein kann, trotzdem die lösende Flüssigkeit nichtassociiert ist. Hinsichtlich der Dielektrizitätskonstante des Epichlorhydrins liegen keine Daten vor; besteht nun die kausale Wechselbeziehung zwischen den ε- und α-Werten, wie wir sie bisher in allen Beispielen bestätigt gefunden haben, so können wir die letztern benutzen, um annähernd die Dielektrizitätskonstante zu berechnen.

Die Dissociation des Tetraäthylammoniumjodids, $N(C_2H_5)_4J$, bei 25°

beträgt:

	$v = 100$	$v = 800$	$v = 3200$	Dielektrizitätskonstante
in Epichlorhydrin	60%	80%	88%	—
Benzonitril	61	78	87	26·0
Äthylrhodanid	63	82	89	26·5
Acetylaceton	—	81	87	26·0—25·1

Die Dielektrizitätskonstante des Epichlorhydrins ist demnach auf rund $\varepsilon_{20} = 26$ anzusetzen. —

Zum Schluss erübrigt uns noch, einen Rückblick auf den Inhalt dieser Abhandlung zu werfen und die Hauptresultate der Untersuchung kurz zu rekapitulieren.

I. Wir haben die dissociierende Kraft von ca. 49 Lösungsmitteln derart zu bestimmen versucht, dass wir in denselben ein einfaches (binäres) Salz, Tetraäthylammoniumjodid, $N(C_2H_5)_4J$, gelöst und an diesen Lösungen — für weite Verdünnungsgebiete und das Temperaturintervall 0—25° — das molekulare Leitvermögen Λ_v gemessen haben; aus diesen Λ_v-Werten und den rechnerisch (bzw. graphisch) erhaltenen Grenzwerten Λ_∞ ergab sich der Dissociationsgrad $\alpha = \frac{\Lambda_v}{\Lambda_\infty}$, welcher für die verschiedenen Lösungsmittel bei gleichen Versuchsbedingungen einen Massstab für die dissociierende Kraft abgab. Mit Hilfe dieses Massstabes wurden alsdann die Lösungsmittel miteinander verglichen, um die Frage zu lösen: wie beeinflusst die chemische Konstitution, d. h. die Natur der Elemente und Gruppen, die dissociierende Kraft der mannigfaltigen Solvenzien? Es zeigte sich, dass die dissociatorische Funktion auf das Lösungsmittel übertragen wird: durch Carboxyl-, Hydroxyl-, Keto- und Aldehydgruppen, d. h. durch Radikale, welche Sauerstoff enthalten, ferner durch Cyan-, Rhodan- und Isorhodangruppen, also durch Stickstoff- und Schwefelatome in wechselseitiger Bindung, sowie durch die Nitrogruppe und Sulfogruppe, bzw. NO_2— und SO_2; auch dem Sauerstoff in der Ringbindung kommt eine erhöhende Wirkung zu, und ebenso vermag die Amidogruppe in den Säureamiden die dissociierende Kraft wesentlich zu steigern. Die Reihenfolge dieser Wirkungen wird durch die nachstehenden α-Werte illustriert:

Essigsäure ←	Acetylchlorid ←	Aceton ←	Methylisorhodanid ←	Acetaldehyd →
$CH_3.\underline{COOH}$	$CH_3.\underline{COCl}$	$CH_3.\underline{COCH_3}$	$CH_3.\underline{NCS}$	$CH_3.\underline{COH}$
α_{1000} = ca. 7%	< 72%	< 74%	< 77%	< ca. 84%

Methylalkohol	<	Methylrhodanid	<	Methylcyanid	<	Nitromethan
$CH_3.\underline{OH}$	<	$CH_3.\underline{SCN}$	<	$CH_3.\underline{CN}$	<	$CH_3.\underline{NO_2}$
$\alpha_{1000} = 88\%$	<	89%	<	90%	<	92%

Die mehrwertigen Elemente Sauerstoff, Stickstoff und Schwefel sind daher als die Hauptträger der dissociierenden Tendenz der Lösungsmittel zu bezeichnen. Es sei erwähnt, dass die ebengenannten Radikale, bzw. Elemente zugleich die dielektrischen Funktionen der Solvenzien in sichtbarer Weise regeln[1]).

Des weitern rekapitulieren wir die Tatsache, dass in homologen Reihen der Solvenzien das Dissociationsvermögen (der Dissociationsgrad α) vom ersten Gliede ab mehr oder weniger schnell abnimmt, indem z. B. für die verschiedenen Kohlenwasserstoffradikale in folgender Reihe die dissociierende Kraft sich verringert:

$$CH_3 > C_2H_5 \geqq C_6H_5 > C_6H_5CH_2;$$

je komplexer also das Radikal, umso grösser ist seine Tendenz zur Verminderung des Dissociationsvermögens.

Umgekehrt tritt eine erhebliche Steigerung der dissociierenden Kraft ein, wenn in das ionisierende Solvens noch weitere Gruppen, deren Dissociationswirkung bekannt ist, eingeführt werden. Die dissociatorische Kraft der einzelnen Radikale weist einen additiven Charakter auf; es lagert sich die Wirkung einer Cyangruppe an die einer Hydroxylgruppe, sowie an die einer andern Cyangruppe, und auch zwei Hydroxylgruppen (an benachbarten *C*-Atomen) zeigen hinsichtlich der dissociierenden Tendenz eine Superposition, dagegen resultiert bei dem gleichzeitigen Zusammentreffen von $=CO$ und OH (in der Carboxylgruppe) eine gegenseitige Schwächung der dissociierenden Kraft.

II. Es zeigte sich, dass das Kohlrauschsche Gesetz von der unabhängigen Wanderung der Ionen auch in den beiden Lösungsmitteln Acetonitril und Epichlorhydrin Geltung hat.

III. Bei der Prüfung des Zusammenhanges zwischen der dissociierenden Kraft der Solvenzien mit deren übrigen physikalischen Eigenschaften wurde in erster Reihe der Einfluss der Association der Solvenzien eingehend verfolgt. Nachdem bereits Crompton[2]) auf die Proportionalität zwischen dem Associationsgrad des Lösungsmittels und seiner dissociierenden Kraft hingewiesen, stellten Dutoit und Friderich[3]),

[1]) Vergl. meine erste Abhandlung: Diese Zeitschr. **46**, 182 ff. (1903).

[2]) Journ. Chem. Soc. **71**, 925 (1897).

[3]) Bull. Soc. Chim. (3) **19**, 321 (1898). — Dutoit und Aston, Compt. rend. **125**, 240 (1898). — Jones und Carroll, Amer. Chem. Journ. **32**, 521 (1904).

bzw. Aston, folgende Sätze auf: die Grenzwerte der molekularen Leitfähigkeit ein und desselben Elektrolyten in verschiedenen Solvenzien stehen in direkter Abhängigkeit von dem Polymerisationsgrad der letztern, und die Leitfähigkeit eines in einem nichtpolymerisierten Solvens gelösten Elektrolyten ist gleich Null.

Zur Veranschaulichung des tatsächlichen Zusammenhanges zwischen der Leitfähigkeit und dem Grenzwert Λ_∞ mit dem Associationsgrad diene uns das Material folgender Tabelle, in welcher — für ein und denselben Elektrolyten $N(C_2H_5)_4J$ bei derselben Temperatur von 25° — die Grenzwerte Λ_∞ den von Ramsay und Shields ermittelten Associationsfaktoren gegenübergestellt sind:

Lösungsmittel	Associationsfaktor	Grenzwert Λ_∞
Wasser, H_2O	3·8	112
Essigsäure, CH_3COOH	3·62	ca. 21
Methylalkohol, CH_3OH	3·43	124
Glykol, $(CH_2OH)_2$	2·92	ca. 8
Äthylalkohol, C_2H_5OH	2·74	60
Acetonitril, CH_3CN	1·67	200
Propionitril, C_2H_5CN	1·45	165
Aceton, CH_3COCH_3	1·26	225
Äthylrhodanid, CH_3SCN	1·16	84·5
Acetylchlorid, CH_3COCl	1·06	172
Äthylsenföl, C_2H_5NCS	1·04	106
Essigsäureanhydrid, $(CH_3CO)_2O$	0·99	74·5
Benzonitril, C_6H_5CN	0·97	56·5
Benzaldehyd, C_6H_5COH	0·97	42·5
Nitrobenzol, $C_6H_5NO_2$	0·93	40

Es zeigt sich also, dass beide Sätze von Dutoit und Friderich nicht zutreffen: weder ist Λ_∞ umso grösser, je grösser der Associationsfaktor des Solvens ist, noch ist die Leitfähigkeit gleich Null, wenn das Lösungsmittel nicht polymerisiert (nicht associiert) ist. Das Experiment erweist, dass die Grösse der molekularen Leitfähigkeit bei unendlicher Verdünnung, also Λ_∞, in keinem Zusammenhang mit dem Associations-(Polymerie-)grad der Solvenzien steht: grossen Werten der Association können kleine Grenzwerte Λ_∞ entsprechen, sowie vice versa, und zahlreiche nichtassociierte Lösungsmittel sind gute Dissociatoren, in welchen ein und dasselbe Salz, je nach der Natur des Solvens, ganz verschiedene, bald sehr grosse, bald auch kleine Grenzwerte Λ_∞ aufweisen kann.

Von den andern physikalischen Eigenschaften der Lösungsmittel liegen keine umfassenden Daten vor; nur die Dielektrizitätskonstanten machen eine Ausnahme, indem sie für die in Frage kommenden Lösungsmittel nahezu lückenlos und meist als Resultat wiederholter Messungen uns zur Verfügung stehen. Für diese vollständige Serie

ergab sich daher ein bequemes Vergleichsmaterial. Die Durchführbarkeit des Vergleiches der Dielektrizitätskonstanten mit der elektrolytischen Dissociation in den zahlreichen Lösungsmitteln erschien durchaus wünschenswert, da ja Thomson und gleichzeitig Nernst (1893) die Ansicht aufgestellt haben, dass die Dielektrizitätskonstanten in einem kausalen Zusammenhang stehen mit der dissociierenden Kraft der Lösungsmittel, dass also die elektrische Dissociation eines gelösten Salzes unter sonst gleichen Umständen umso grösser sein wird, je grösser die Dielektrizitätskonstante des Lösungsmittels ist. In der nachstehenden Tabelle bieten wir nun eine Zusammenstellung der Grenzwerte Λ_∞ bei 25° für ein und denselben Elektrolyten $N(C_2H_5)_4J$ in den verschiedenartigen Solvenzien, alsdann die Dielektrizitätskonstanten ε dieser Solvenzien, ferner die für die Verdünnungen $v = 100$, 1000 und 2000 Liter gefundenen Dissociationsgrade α, bzw. in Prozenten $100\,\alpha = \frac{\Lambda_v}{\Lambda_\infty} \cdot 100$, und schliesslich noch die Temperaturkoeffizienten c der Leitfähigkeit (zwischen 0 und 25°).

Aus dieser Tabelle ergibt sich nun folgendes:

a. Wenn wir die ε-Werte mit den Grenzwerten Λ_∞ vergleichen, so erkennen wir, dass zwischen diesen kein Parallelismus besteht, also für die Dielektrizitätskonstanten und Grenzwerte der molekularen Leitfähigkeit kein ursächlicher Zusammenhang gegeben ist: ordnen wir die verschiedenen Lösungsmittel nach ihren absteigenden Dielektrizitätskonstanten, so stehen ihnen gegenüber Grenzwerte Λ_∞, die bald gross, bald klein sind.

b. Ein Durchmustern der Tabelle ergibt dagegen, dass zwischen den ε-Werten und den Dissociationsgraden α eine Wechselbeziehung existiert: je grösser der α-Wert (z. B. bei $v = 2000$), um so grösser ist auch der Wert ε für die Dielektrizitätskonstante, — ist die letztere sehr klein, so entspricht ihr auch ein kleiner Dissociationsgrad α, und weisen verschiedene Solvenzien nahezu gleiche Dielektrizitätskonstanten ε auf, so stehen ihnen auch nahezu gleiche Dissociationsgrade α gegenüber. Die dissociierende Kraft der Solvenzien steht also in einem direkten Parallelismus zu den Dielektrizitätskonstanten ε derselben. Die Dielektrizitätskonstanten sind daher Wertmesser für das Dissociationsvermögen der mannigfaltigen ionisierenden Medien, und es ist möglich, für ein Lösungsmittel vorauszuberechnen, 1. seine Dielektrizitätskonstante ε_{20}, wenn uns die dissociierende Kraft (bzw. der Dissociationsgrad des Vergleichselektrolyten) des Solvens gegeben ist, 2. den Dissociationsgrad α für den Normal-

	Lösungsmittel	Dielektrizitäts-konstante ε_{20}	Grenzwert Λ_∞^{25}	Dissociationsgrad α			Temperaturkoeffiz.
				$v = 100$	$v = 1000$	$v = 2000$	c_{0-25}
	Wasser, H_2O	81·7	112	91%	98%	99%	
1.	Formamid, $HCONH_2$	84	25	93	98	98	0·044
2.	Glykolsäurenitril, $HC\begin{matrix}OH\\CN\\H\end{matrix}$	67·9	71·5	93	98	99	0·0229–0·0219
3.	Äthylencyanid, $(CH_2CN)_2$	57·3–61·2	35·5 (60°)	90	95	96	0·025
4.	Nitrosodimethylin	53·3	95	—	(89)	(91)	0·0149—0·0144
5.	Citrakonsäureanhydrid	39·5	22·5	82	93	94	0·041—0·044
6.	Nitromethan, CH_3NO_2	38·2—40·4	120	78	92	93	0·0132–0·0136
7.	Furfurol	36·5—39·4	50	ca. 78	91	93	0·0242—0·0254
8.	Milchsäurenitril	37·7	40	—	89	91	0·0303–0·0328
9.	Acetonitril, CH_3CN	35·8–36·4	200	74	90	92	0·0103
10.	Methylrhodanid, CH_3SCN	33·3—35·9	96	77	89	91	0·0148
11.	Glykol, $(CH_2OH)_2$	34·5	8	78	89	—	0·092—0·096
12.	Nitrobenzol, $C_6H_5NO_2$	33·4—37·4	40	71	88	90	0·0254—0·0245
13.	Methylalkohol, CH_3OH	32·5—34·8	124	73	88	90	0·0151—0·0159
14.	Cyanessigsäuremethylester	28·8	29·5	69	84	87	0·0439—0·0437
15.	Propionitril, C_2H_5CN	26·5—27·2	165	65	84	87	0·0109—0·0112
16.	Äthylrhodanid, C_2H_5SCN	26·5—31·2	84·5	63	83	86	0·0149—0·0144
17.	Cyanessigsaurer Äthylester	26·2—26·7	28·2	65	83	87	0·0392
18.	Benzonitril, C_6H_5CN	26·0	56·5	61	80	84	0·0227—0·0231
19.	Epichlorhydrin	(? 26)	66·8	60	81	85	0·0168—0·0209
20.	Äthylaceton	25·1—26·0	79	—	83	87	0·0172
21.	Äthylalkohol	21·7—27·4	60	54	78	82	0·0230—0·0224
22.	Acetaldehyd	18·6—21·1	ca. 180 (0°)	—	(84	86)	0·0082—0·0068
23.	Aceton	20·7—21·9	225	50	74	80	0·0082—0·0090
24.	Methylsenföl	17·9—19·7	ca. 134 (50°)	—	ca. 77	—	0·0101–0·011
25.	Äthylsenföl	19·4—22·0	106	—	66	—	0·0124—0·0130
26.	Propionaldehyd	14·4—18·5	(ca. 145	55	75)	—	(0·0081 bzw. 0·011)
27.	Essigsäureanhydrid	17·9	76	58	79	84	0·0171—0·0177
28.	Benzaldehyd	14·5—16·9	42·5	51	73	78	0·0207—0·0224
29.	Benzylcyanid	15·0—16·7	36	46	74	79	0·028—0·031
30.	Acetylbromid	16·2	114	47	73	78	0·0095

31.	Anisaldehyd	15·5		16·5	—	76	81	0·063—0·072
32.	Acetylchlorid	15·5	ca. 172		46	72	79	0·007—0·0088
33.	Salicylaldehyd	13·9 (19·2)		25	34	55	61	0·0467
34.	Isobuttersäureanhydrid	13·6	ca.	42		ca. 66	ca. 73	0·018
35.	Thioessigsäure	12·8—17·3	ca.	77		ca. 68	ca. 74	0·0138
36.	Benzoylessigsäureester	11·0—14·3	>	7		ca. 50	ca. 56	0·086—0·097
37.	Malonsäuredimethylester	10·3	>	25		—	41	0·0285
38.	Isovaleraldehyd	10·1—11·8		—		— (7)	— (9)	(— 0·0047—0·0123)
39.	Essigsäure	6·46		(ca. 21)				0·057—0·060
40.	Dimethylsulfid, $(CH_3)_2S$	6·2		—		—	—	—
41.	Äthylmerkaptan, C_2H_5SH	7·95		—		—	—	—
42.	Aldoxim, CH_3CHNOH	3·4		—		—	—	—
43.	Tetranitromethan, $C(NO_2)_4$	2·2		—		—	—	—
44.	Schwefelsäuredimethylester, $SO_2(OCH_3)_2$	46·5		43		91	93	0·0230—0·0228
45.	Schwefelsäurediäthylester, $SO_2(OC_2H_5)_2$	ca. 30		43		84	86	0·024—0·026
46.	Asymm. Diäthylsulfit, $C_2H_5SO_3C_2H_5$	38·6		26·4		94	95	0·0325—0·0327
47.	Salpetersäureäthylester, $C_2H_5ONO_2$	19·4 - 17·7	138	bzw. 140		58 (72)	67 (78)	0·0105—0·0120
48.	Symm. Diäthylsulfit, $SO(OC_2H_5)_2$	16·0		76		50	61	0·0111—0·0133
49.	Borsäuretrimethylester	8·0		(ca. 188)		(9)	(12)	0·0068

elektrolyten, falls die Grösse der Dielektrizitätskonstante bekannt ist, sowie hieraus 3. den Grenzwert Λ_∞, wenn wir ausserdem noch für eine passende Verdünnung v den zugehörigen Wert Λ_v ermittelt haben.

c. Werfen wir einen Blick auf die Grenzwerte Λ_∞ bei 25°, so erkennen wir, dass unser „Normalelektrolyt“ $N(C_2H_5)_4J$, bzw. dessen Ionen tatsächlich Wanderungsgeschwindigkeiten aufweisen, die je nach der Natur des Lösungsmittels innerhalb sehr weiter Grenzen sich bewegen können. Wie in ein und demselben Dissociator, z. B. Wasser, verschiedene Salze desselben Typus, z. B. XY, je nach ihrer Eigenart recht mannigfaltige Endwerte Λ_∞ besitzen, so hat auch ein und dasselbe Salz in verschiedenen Solvenzien je nach deren konstitutiver Verschiedenheit weit auseinandergehende Grenzwerte Λ_∞. Unsere Untersuchung zeigt uns, dass es Medien gibt, in denen diese Grenzwerte sowohl die in wässeriger Lösung bestimmten Grössen erreichen, als auch sie um das Doppelte übertreffen, bzw. nur den zehnten Teil dieser Grössen in Wasser repräsentieren. Und zwar umfassen die tabellierten Grenzwerte das Grössenintervall von Λ_∞^{25} = ca. 8 (bis Λ_∞ = 112 für Wasser) bis Λ_∞^{25} = 225. Diesen

Grössen stehen nun gegenüber die Associationsfaktoren von 1·0 bis 3·8 und die Dielektrizitätskonskonstanten $\varepsilon = 10$ bis ca. 82; — gleichzeitigen Schwankungen der Grenzwerte Λ_∞ um das Dreissigfache korrespondieren (für die zugehörigen Solvenzien) Schwankungen der Dielektrizitätskonstante ε um das Achtfache und der Associationsfaktoren um das Vierfache. Die Eigenart des Lösungsmittels spiegelt sich also am deutlichsten in der Grösse der Endwerte Λ_∞ wider.

d. Da nun die molekularen Leitfähigkeiten Λ_v und Λ_∞ in den verschiedenen nichtwässerigen Lösungsmitteln meist Werte von einer andern Grössenordnung repräsentieren als in Wasser, so ist es keinesfalls zulässig, in einem gegebenen nichtwässerigen Solvens von der Grösse der für gewisse Verdünnungen experimentell ermittelten Λ_v-Werte rückwärts auf den Dissociationsgrad α des Elektrolyts, bzw. auf die dissociierende Kraft dieses Solvens Schlüsse zu ziehen; geringen Λ_v-Werten entspricht nicht ohne weiteres ein geringes, grossen Λ_v-Werten nicht ein grosses Dissociationsvermögen. Dieser Rückschluss ist nur berechtigt, wenn die Dielektrizitätskonstanten, bzw. Λ_∞-Werte mit berücksichtigt werden. Tatsächlich zeigt sich, dass oft Solvenzien mit mässiger dissociierender Kraft sehr grosse Leitfähigkeitswerte ergeben (z. B. Aceton, Aldehyd), während anderseits Medien mit sehr grossem Dissociationsvermögen nur kleine Leitfähigkeitswerte Λ_v liefern (z. B. Glykol, Formamid).

e. Für einige dissociierende Lösungsmittel ergab sich die eigenartige Tatsache, dass die molekularen Leitfähigkeiten mit steigender Verdünnung kein Anwachsen aufweisen, sondern je nach der Natur des Elektrolyten und des Lösungsmittels bald regelmässig abnehmen, bald einen periodischen Gang ergeben, wobei sie durch ein Minimum oder Maximum oder durch Minima und Maxima gehen. Für diese Erscheinungen wurden chemische Wechselwirkungen zwischen den Lösungsgenossen angenommen (z. B. in den Aldehyden, in Essigsäure u. a.).

IV. Ein weiteres Ziel der vorliegenden Untersuchung bestand darin, in der so grossen Mannigfaltigkeit der Leitfähigkeitswerte Λ_v, bzw. der Grenzwerte Λ_∞ ein und desselben Elektrolyten gewisse Regelmässigkeiten aufzufinden, sei es, dass diese Werte in einer Wechselbeziehung stehen mit bestimmten physikalischen Eigenschaften der einzelnen Solvenzien, sei es, dass sie einen Zusammenhang mit den chemischen Funktionen der letztern ergeben. Vom chemischen Gesichtspunkt aus scheint eine Relation ganz allgemeiner Art zwischen der Natur der Radikale in den Solvenzien und der Grösse der Endwerte zu existieren, und zwar: a. in homologen Reihen nehmen die Grenzwerte Λ_∞ umso-

mehr ab, je weiter wir in der Reihe aufsteigen; b. in Lösungsmitteln von gleichem chemischen Typus (Alkoholen, Aldehyden, Nitrilen, Nitrokörpern u. a.) hat ein und derselbe Elektrolyt stets die grössere Wanderungsgeschwindigkeit in den der Fettreihe angehörigen Solvenzien, die geringere — in den korrespondierenden aromatischen Dissociatoren; c. die Natur der dissociatorischen Radikale übt einen sichtbaren Einfluss auf die Grösse der Grenzwerte Λ_∞ aus, und zwar kommen die höchsten Leitfähigkeiten in den Medien mit einer Aldehyd-, Keto- oder Cyangruppe, die geringsten dagegen in Medien mit einer Amido- oder Carboxylgruppe vor, z. B.:

$$\begin{array}{llllllll}
\text{in} & CH_3\underline{CN} & > & CH_3C\begin{smallmatrix}\diagup O \\ \diagdown H\end{smallmatrix} & > & CH_3\underline{OH} & \geqslant & CH_3\underline{NO_2} > \\
\Lambda_\infty^{25} = & 200 & > & \text{ca. } 180\,(0^\circ) & > & 124 & \geqslant & 120 > \\
\text{in} & CH_3\underline{SCN} & > & HCONH_2 & > & CH_3COOH & & \\
\Lambda_\infty^{25} = & 96 & > & 25 & > & \text{grösser als } 6; & &
\end{array}$$

d. h. eine Anhäufung dieser Radikale in ein und demselben Dissociator bedingt eine Verminderung der Wanderungsgeschwindigkeit, so z. B. beim Übergang von Äthylalkohol zu Äthylenglykol, von Propionitril zu Äthylencyanid, Äthylalkohol, bzw. Äthylcyanid zu Milchsäurenitril:

$$\begin{array}{llllll}
\text{in} & CH_3.CH_2OH & > & CH_2OH.CH_2OH; & CH_3.CH_2CN & \rightarrow CH_2CN.CH_2CN; \\
\Lambda_\infty^{26} = & 60 & > & 8 & 165 & > 35{\cdot}5\,(60^\circ)
\end{array}$$

$$\begin{array}{llll}
\text{in} & CH_3CH_2OH : CH_3CH_2CN & \Big\} & CH_3C\begin{smallmatrix}\diagup OH \\ -CN \\ \diagdown H\end{smallmatrix} \\
\Lambda_\infty^{25} = & 60 \rightarrow 165 & > & 40
\end{array}$$

Schwieriger gestaltet sich die Beantwortung der Frage nach dem Zusammenhang zwischen den physikalischen Eigenschaften der Lösungsmittel und den Grenzwerten Λ_∞. Wir sahen bereits (vgl. III), dass von irgend einer Proportionalität zwischen dem Associationsgrad und den Grenzwerten (im Sinne des Satzes von Dutoit) nicht die Rede sein kann. Ferner hoben wir hervor, dass auch die absoluten Werte der Dielektrizitätskonstanten ε keine Beziehung zu den Grenzwerten Λ_∞ erkennen lassen. Da nun anderseits die Dielektrizitätskonstanten in mehr oder weniger engem Parallelismus mit andern spezifischen Eigenschaften der Solvenzien stehen, z. B. mit der latenten Verdampfungs- und Schmelzwärme (Brühl), der gehobenen Molekelzahl N (Walden und Centnerszwer), den van der Waalsschen Konstanten, dem Molekularvolumen v und dem Druck bei der kritischen Temperatur und der absoluten Wärmeleitungsfähigkeit u. a. (Walden), — so kann gefolgert werden, dass auch alle die genannten physikalischen Eigen-

schaften der Medien keinen leicht auffindbaren Zusammenhang mit den Grenzwerten Λ_∞ ergeben dürften.

Es verblieb noch die Möglichkeit, in dem Verhalten der Werte für die molekulare Leitfähigkeit bei Temperaturänderungen gewisse Regelmässigkeiten aufzufinden, bzw. zwischen den Grenzwerten Λ_∞ und dem Temperaturkoeffizienten c einen Zusammenhang zu ermitteln. Gelegentlich ist bereits bei den einzelnen Solvenzien darauf hingewiesen worden, dass z. B. in homologen Reihen die Grenzwerte Λ_∞ abnehmen, während parallel damit die Temperaturkoeffizienten c wachsen, dass z. B. bei Solvenzien, in denen Λ_∞ sehr klein ist, c einen sehr grossen Wert erreicht, und umgekehrt in Lösungsmitteln mit sehr grossen Grenzwerten Λ_∞ der Temperaturkoeffizient c auffallend kleine Werte repräsentiert. Es lag nahe, in erster Annäherung diese beiden Grössen als in einem umgekehrten Verhältnis zueinanderstehend zu diskutieren:

$$\Lambda'_\infty : \Lambda''_\infty = c'' : c', \text{ oder:}$$

$$\Lambda'_\infty \cdot c' = \Lambda''_\infty \cdot c'' = \Lambda'''_\infty \cdot c''' = \text{konst.}$$

Zur Prüfung dieser Wechselbeziehung stellen wir nachstehend tabellarisch zusammen: in der ersten Vertikalreihe die ionisierenden Lösungsmittel, in der zweiten — die an dem Salz $N(C_2H_5)_4J$ bei 25° ermittelten Grenzwerte Λ_∞, in der dritten — die Temperaturkoeffzienten c zwischen 0 und 25° (für die grösste Verdünnung) und in der vierten Reihe das Produkt aus $\Lambda_\infty \times c$.

Aus dieser Tabelle können wir folgendes entnehmen:

1. Für ein und denselben Elektrolyten in verschiedenen Medien ist der Temperaturkoeffizient der elektrolytischen Leitfähigkeit mit Bezug auf das Temperaturintervall von 0 bis 25° veränderlich, — je nach der Art und Natur des Lösungsmittels variiert c zwischen 0·006 bis 0·10.

2. In sämtlichen Solvenzien nimmt die Leitfähigkeit mit steigender Temperatur zu, — c ist also durchweg positiv.

3. In ein und demselben Solvens ist der Temperaturkoeffizient abhängig von der Konzentration der Lösung, — je nach dem Lösungsmittel nimmt c mit der Verdünnung ab, bzw. zu.

4. In homologen Reihen der Lösungsmittel zeigt c vom ersten Gliede ab (meistenteils) eine Zunahme.

5. In den aromatischen Lösungsmitteln ist c durchweg grösser als in den korrespondierenden Solvenzien der Fettreihe.

6. Der Temperaturkoeffizient ist um so grösser, je kleiner der Grenzwert Λ_∞ ist, und den höchsten Grenzwerten entsprechen die kleinsten Temperaturkoeffizienten.

Lösungsmittel	Grenzwert Λ_∞^{25}	Temperaturkoeffizient c_{0-25}	$\Lambda_\infty^{25} \times c_{0-25}$ = konst.
Aceton, CH_3COCH_3	225	0·008	(1·80)
Acetonitril, CH_3CN	200	0·010	(2·00)
Acetaldehyd, CH_3COH	ca. 200 (15°)	0·0068 (0—15°)	1·36
Propionitril, C_2H_5CN	165	0·010	1·65
Acetylchlorid, CH_3COCl	ca. 172	0·008	1·38
Propionaldehyd, C_2H_5COH	ca 145	0·009	1·30
Methylsenföl, CH_3NCS	ca. 134 (50°)	0·010 (35—50°)	1·34
Methylalkohol, CH_3OH	124	0·015	(1·86)
Nitromethan, CH_3NO_2	120	0·013	1·56
Acetylbromid, CH_3COBr	114	0·010	1·14
Äthylsenföl, C_2H_5NCS	106	0·013	1·38
Methylrhodanid, CH_3SCN	96	0·014	1·34
Nitrosodimethylin	95	0·0149	1·41
Äthylrhodanid, C_2H_5SCN	84·5	0·0149	1·27
Acetylaceton, $CH_3COCH_2COCH_3$	81	0·017	1·38
Essigsäureanhydrid	76	0·018	1·37
Thioessigsäure, CH_3COSH	ca. 77	0·014	ca. 1·10
Glykolsäurenitril	71·5	0·022	1·57
Epichlorhydrin	66·8	0·021	1·40
Äthylalkohol, C_2H_5OH	60	0·023	1·38
Benzonitril, C_6H_5CN	56·5	0·024	1·36
Furfurol	50	0·027	1·35
Benzaldehyd, C_6H_5COH	42·5	0·024	1·02
Nitrobenzol, $C_6H_5NO_2$	40	0·025	1·00
Milchsäurenitril	40	0·033	1·32
Benzylcyanid, $C_6H_5CH_2CN$	36	0·031	1·12
Formamid, $HCONH_2$	29·5	0·044	1·30
Cyanessigsäuremethylester	29·5	0·044	1·30
Cyanessigsäureäthylester	28·2	0·040 (?)	ca. 1·13
Citrakonsäureanhydrid	23	0·046	1·06
Salicylaldehyd	25	0·047	1·18
Anisaldehyd	16·5	0·072	1·19
Glykol	8·3	0·096	(0·80)
			im Mittel **1·30**
			$= \Lambda_\infty^{25} \times c$ = konst.

7. Das Produkt aus dem Grenzwert Λ_∞^{25} und dem Temperaturkoeffizienten c (zwischen 0 und 25°) für die verschiedenartigen Lösungsmittel schwankt um einen Mittelwert $C = 1{\cdot}30$. Beachten wir den Umstand, dass der Temperaturkoeffizient mit der Verdünnung sich verschiebt, und wir daher willkürlich die den äussersten Verdünnungen zukommenden c-Werte, statt der den Leitfähigkeiten bei unendlicher Verdünnung korrespondierenden Grössen c_∞, benutzt haben, ferner, dass die Bestimmung der Temperaturkoeffizienten keineswegs mit allen Vorsichtsmassregeln durchgeführt worden ist — sie sollte nur einen orientierenden Einblick gewähren —, dass daher namentlich die Lösungen mit den extremsten Eigenschaften, bzw. den grössten und kleinsten Temperaturkoeffizienten, naturgemäss die grössten Versuchsfehler

(Temperaturdifferenzen) haben dürften: so wird es zulässig sein, die eingeklammerten Werte $\Lambda_\infty . c$ ausser Acht zu lassen. Alsdann ergibt sich für die übrigen fünfundzwanzig Lösungsmittel eine relativ geringe Schwankung der Werte $\Lambda_\infty^{25} . c$, die schwerlich ein Zufall sein kann und uns zu dem Schlusse berechtigt, dass jenes Produkt für alle Solvenzien eine konstante Grösse repräsentiert, also:

$$\Lambda_\infty^{25} . c_{a-25} = \text{konst.} = 1{\cdot}30;$$

8. Unter Benutzung dieser empirischen Beziehung zwischen den Grenzwerten und Temperaturkoeffizienten ergibt sich ein weiterer Weg, die Grenzwerte Λ_∞^{25} annähernd zu berechnen, wenn c experimentell ermittelt worden ist, und umgekehrt, den Temperaturkoeffizienten vorauszubestimmen, wenn der Grenzwert Λ_∞^{25} gegeben ist. So resultiert z. B. für Essigsäurelösungen der Grenzwert $\Lambda_\infty^{25} = 21$, für das Lösungsmittel Borsäuretrimethylester $\Lambda_\infty^{25} =$ ca. 188 usw., die experimentelle Bestimmung und graphische Extrapolation dieser Werte war mit kaum zu beseitigenden Schwierigkeiten verknüpft.

9. Zwischen den Dielektrizitätskonstanten und den Dissociationsgraden in verschiedenen Solvenzien können wir folgendermassen eine zahlenmässige Wechselbeziehung konstruieren: wir gehen von solchen Lösungen aus, die ein und denselben Dissociationsgrad besitzen, und fragen nun, welcher Zusammenhang zwischen den Dielektrizitätskonstanten der betreffenden Solvenzien und den Verdünnungen besteht?

Es sei also $\alpha = \alpha_1$; es bedeutet v, bzw. v_1 die Verdünnungen der zwei entsprechenden Lösungen, und ε, bzw. ε_1 die zugehörigen Dielektrizitätskonstanten. Wir nehmen nun folgende Beziehung an:

$$\frac{\varepsilon}{\varepsilon_1} = \frac{\sqrt[3]{v_1}}{\sqrt[3]{v}}, \text{ bzw. } \varepsilon . \sqrt[3]{v} = \varepsilon_1 \sqrt[3]{v_1} = \cdots \text{konst.},$$

welche für eine gegebene Dissociationsstufe der verschiedenartigen Lösungen unseres Normalelektrolyten einen konstanten Wert liefern müsste.

Die Prüfung dieser Beziehung lässt sich unschwer durchführen. Wir greifen willkürlich verschiedene Dissociationsgrade heraus, z. B. $\alpha = 0{\cdot}47$, bzw., 0·66, bzw. 0·83 und 0·91.

I. $\alpha = 0{\cdot}47$.

CH_3OH:	$\varepsilon = 32{\cdot}5$,	$v =$	8	$\varepsilon . \sqrt[3]{v} =$	65
C_2H_5OH:	„ $= 21{\cdot}7$,	„ $=$	50	„ $=$	80
CH_3COBr:	„ $= 16{\cdot}2$,	„ $=$	100	„ $=$	75
C_6H_5COH:	„ $= 16{\cdot}9$,	„ $=$	64	„ $=$	78
CH_3CN:	„ $= 35{\cdot}8$,	„ $=$	10	„ $=$	77

II. $\alpha = 0{\cdot}66$.

CH_3NO_2:	$\varepsilon = 40$,	$v = 28$	$\varepsilon . \sqrt{v} = 122$
CH_2CN:	„ $= 35{\cdot}8$,	„ $= 40$	„ $= 123$
C_2H_5OH:	„ $= 21{\cdot}7$,	„ $= 256$	„ $= 139$
$C_6H_5CH_2CN$:	„ $= 16{\cdot}7$,	„ $= 400$	„ $= 123$
Anisaldehyd:	„ $= 15{\cdot}5$,	„ $= 400$	„ $= 114$

III. $\alpha = 0{\cdot}83$.

H_2O:	$\varepsilon = 80$,	$v = 32$	$\varepsilon . \sqrt[3]{v} = 254$
CH_3NO_2:	„ $= 40$,	„ $= 200$	„ $= 234$
Furfurol:	„ $= 39$,	„ $= 200$	„ $= 230$
CH_3CN:	„ $= 36$,	„ $= 320$	„ $= 245$
CH_3SCN:	„ $= 36$,	„ $= 270$	„ $= 233$
CH_3OH:	„ $= 32{\cdot}5$,	„ $= 400$	„ $= 240$
C_2H_5CN:	„ $= 27{\cdot}2$,	„ $= 800$	„ $= 253$
Acetylaceton:	„ $= 26{\cdot}0$,	„ $= 1000$	„ $= 260$
Essigsäureanhydrid:	„ $= 17{\cdot}9$,	„ $= 2000$	„ $= 226$
$C_6H_5CH_2CN$:	„ $= 16{\cdot}7$,	„ $= 3200$	„ $= 246$
Anisaldehyd:	„ $= 15{\cdot}5$,	„ $= 3100$	„ $= 226$
Benzaldehyd:	„ $= 14{\cdot}5$,	„ $= 4100$	„ $= 232$

IV. $\alpha = 0{\cdot}91$.

H_2O:	$\varepsilon = 80$,	$v = 110$	$\varepsilon . \sqrt[3]{v} = 383$
Furfurol:	„ $= 39{\cdot}4$,	„ $= 800$	„ $= 365$
CH_3NO_2:	„ $= 40$,	„ $= 800$	„ $= 371$
CH_3CN:	„ $= 36$,	„ $= 1000$	„ $= 358$
CH_3OH:	„ $= 32{\cdot}5$,	„ $= 2000$	„ $= 365$

Die obige Relation trifft daher tatsächlich zu; sie gilt für eine Verschiebung der Dissociationsgrade von $\alpha = 0{\cdot}47$ bis $0{\cdot}91$ und für das Verdünnungsgebiet zwischen $v = 8$ Liter bis $v = 4100$ Liter.

Falls Lösungen ein und desselben Normalelektrolyten in verschiedenen Solvenzien den gleichen Dissociationsgrad besitzen, so repräsentiert das Produkt aus der Dielektrizitätskonstante $\times$ Kubikwurzel der Verdünnung für alle diese Lösungen praktisch einen konstanten Wert:

$$\text{falls gegeben } \alpha = \alpha_1, \text{ so } \frac{\varepsilon}{\varepsilon_1} = \frac{\sqrt[3]{v_1}}{\sqrt[3]{v}},$$

und:

$$\varepsilon . \sqrt[3]{v} = \varepsilon_1 \sqrt[3]{v_1} = \varepsilon_2 \sqrt[3]{v_3} = C.$$

Umgekehrt kann dann für einen gewünschten α-Wert die entsprechende Verdünnung v berechnet werden:

$$v = \frac{v_1 \cdot \varepsilon_1^3}{\varepsilon^3}.$$

In gleicher Weise ist die Möglichkeit für die angenäherte Berechnung von ε gegeben. —

Abschliessend erübrigt mir noch, meinen Mitarbeitern bei diesen ausgedehnten Untersuchungen — während der Jahre 1900—1904 — auch an dieser Stelle herzlichen Dank zu sagen, und zwar den Herren A. Wolokitin, Dr. Th. v. Horlacher, J. Teletoff und E. Brasche.

Riga, Polytechnikum, Physiko-chemisches Laboratorium.
Spiez am Thunersee, Juli 1905.

Die Geschwindigkeit der elektrolytischen Reduktion von Azobenzol.

Von

P. Farup.

(Mit 7 Figuren im Text.)

Vor einigen Jahren begann Prof. H. Goldschmidt[1]) die Abhängigkeit der elektrolytischen Reduktionsgeschwindigkeit von der Konzentration des zu reduzierenden Körpers zu studieren. So hat Malzi[2]) auf seine Veranlassung die Stromstärken aufgesucht, bei denen sichtbare Wasserstoffentwicklung an der Kathode beginnt oder aufhört. Diese „maximale Stromstärke" wurde als proportional mit der Reduktionsgeschwindigkeit angenommen, und man hat durch eine Stromstärkeablesung die nötigen Daten um die gewünschte Abhängigkeit zu untersuchen. Dieses Verfahren wurde auf eine Reihe von Körpern (Nitrobenzol, die drei Nitrotoluole, Azoxybenzol, Azophenetol und Azobenzol) angewandt und schien folgende Beziehung zwischen „maximaler Stromstärke" (I_m) und Konzentration (C) zu geben:

$$I_m = k.C^{2/3}.$$

Die Reduktionsgeschwindigkeit wurde also proportional der Potenz $^2/_3$ der Konzentration gefunden. Etwas später haben Goldschmidt und Billitzer das Verfahren insoweit abgeändert, als sie die „maximale Stromstärke" nicht durch Beobachtung der Blasenbildung an der Kathode bestimmten, sondern die zu verschiedener Stromstärke gehörigen Potentiale massen und die Knickpunkte dieser Potentialkurven aufsuchten. Die Resultate dieser Messungen schienen die Gültigkeit des oben erwähnten Gesetzes zu bestätigen.

Schliesslich hat Sichling[3]) dieselbe Frage auf Veranlassung von Prof. H. Goldschmidt in der Weise behandelt, dass er die Stromstärke bis zur Wasserstoffentwicklung steigerte. Durch Ablesen der Strom-

[1]) Vortrag, gehalten in der Hauptversammlung der deutschen elektrochemischen Gesellschaft. Zürich 1900. Referat: Zeitschr. f. Elektrochemie 1900, 263.

[2]) Dissert. Heidelberg 1903.

[3]) Dissert. Heidelberg 1902.

stärke mittels eines Präzisionsampèremeters und Aufsammeln des überschüssigen Wasserstoffs wurde die reduzierte Menge des betreffenden Körpers bestimmt. Auch diese Versuche führten im grossen und ganzen zu der $^2/_3$-Proportionalität zwischen Konzentration und Geschwindigkeit der Reaktion.

Von andern Arbeiten über denselben Gegenstand sind besonders die von Haber[1]) zu erwähnen. Haber hat Nitrobenzol reduziert und kam zu einem etwas andern Resultate, indem er direkte Proportionalität zwischen Konzentration und Reaktionsgeschwindigkeit bei konstantem Potential gefunden hat. Wie aber auch von Haber betont ist, müssen seine Resultate und diejenigen von Goldschmidt von verschiedenen Gesichtspunkten aus betrachtet werden und brauchen gar nicht in Widerspruch zu stehen. Während Haber bei weitem nicht das Potential der beginnenden Wasserstoffentwicklung berührt hat, beziehen sich die Goldschmidtschen Arbeiten eben auf diesen Punkt, und hierin dürfen wir einen wesentlichen Unterschied erblicken, indem Diffusionserscheinungen hier höchst wahrscheinlich eine massgebende Rolle spielen. Sowohl in den Goldschmidtschen wie in den Haberschen Arbeiten ist als Lösungsmittel eine alkalisch-alkoholische Lösung verwendet.

Obwohl die Versuche von Sichling die Gültigkeit der $^2/_3$-Proportionalität auch durch diese veränderte Arbeitsweise wahrscheinlich zu machen schienen, lag doch kein hinreichendes Versuchsmaterial vor, um das Gesetz endgültig festzulegen. Vor allem schien es wünschenswert, auf die Wirkung der Rührgeschwindigkeit näher einzugehen, nicht allein, um die Gültigkeit der $^2/_3$-Formel für verschiedene Tourenzahlen zu prüfen, sondern auch die Steigerung der Geschwindigkeitskonstanten mit der Rührgeschwindigkeit zu bestimmen. Ich habe deshalb auf Veranlassung des Herrn Prof. H. Goldschmidt diesbezügliche Versuche angestellt.

In Übereinstimmung mit den Erfahrungen, die in frühern Arbeiten gemacht worden sind, wurde, wie schon Sichling es getan hatte, Azobenzol als Reduktionskörper gewählt, und die Reduktion zwischen Platinelektroden in einer alkalisch-alkoholischen Lösung vorgenommen. Durch die elektrische Reduktion bildet sich durch Wasserstoffanlagerung Hydrazobenzol, das nicht weiter reduziert wird. Die chemische Reaktionsgleichung ist:

$$C_6H_5N = NC_6H_5 + 2H = C_6H_5NHHNC_6H_5.$$

Gemäss den frühern Goldschmidtschen Arbeiten ist auch hier

[1]) Diese Zeitschr. **32**, 193 (1900). — F. Haber und R. Russ, Diese Zeitschr. **47**, 257 (1904).

die Bestimmung der „maximalen Stromstärke“ der Untersuchung zugrunde gelegt. Das Potential der beginnenden Wasserstoffentwicklung wurde als genügend konstant betrachtet und der Potentialsprung Kathode—Lösung demgemäss nicht gemessen. Auch aus dem Grunde wurde Abstand davon genommen, weil diesbezügliche Messungen an einer schnell rotierenden Kathode mit nicht unwesentlichen experimentellen Schwierigkeiten verbunden und für besonders grosse Tourenzahlen mit genügender Genauigkeit kaum ausführbar sind. Was nun die Zweckmässigkeit der gewählten Arbeitsweise betrifft, so ist hierzu zu bemerken, dass die Gasentwicklung natürlich die Vorgänge an der Kathode etwas beeinflusst. Diese Beeinflussung ist aber sehr klein, und, wie Vorversuche, die mit verschiedener Intensität der Gasentwicklung vorgenommen wurden, gezeigt haben, ohne Belang, wenn nur die Gasentwicklung innerhalb mässiger Grenzen gehalten wird.

Versuchsanordnung.

Als Lösungsmittel für Azobenzol habe ich eine wässerig-alkoholische Lösung von Natriumhydroxyd angewendet, und zwar in zwei verschiedenen Konzentrationen. Das eine Lösungsmittel, das ich im folgenden *A* nennen werde, enthielt 1000 ccm 96 Vol.-% haltigen Spiritus und 100 ccm 8%ige wässerige Natriumhydroxydlösung. Das zweite Lösungsmittel soll mit *B* bezeichnet werden und enthielt anstatt 100 200 ccm von derselben Natriumhydroxydlösung. In diesen Lösungsmitteln ist dann Azobenzol zu verschiedenen Konzentrationen aufgelöst worden.

Um den Kathodenraum vom Anodenraum zu trennen und die Bestimmung des herauselektrolysierten Wasserstoffs möglichst genau ausführen zu können, sind zwei verschiedene Anordnungen benutzt worden. Bei den ersten Versuchen war die Anordnung mit einigen Abänderungen ziemlich genau dieselbe wie die, die von Sichling[1]) angewendet worden war. Die alkalisch-alkoholische Lösung von Azobenzol wurde in eine Tonzelle gebracht, die mit einem viermal durchbohrten Kautschukpfropfen versehen wurde. Vor Gebrauch wurde die Tonzelle mehrere Stunden, um sie möglichst gasdicht zu machen, in einer wässerigen Alkalilösung liegen gelassen. Die Durchbohrungen des Pfropfens dienten zur Einführung von: 1. der an einem Platindraht angelöteten und in einem Glasrohr eingeschmolzenen Platinkathode, 2. einem Wittschen Rührer, 3. und 4. einem Zu- und einem Ableitungsrohr für Wasserstoff. Die Tonzelle wurde dann in einem grössern mit verdünnter

[1]) Dissert. Heidelberg 1902.

Natronlauge beschickten Becherglas angebracht. Ausserdem wurde in das Becherglas ein grosses Platinblech als Anode eingeführt. Um die Elektrizitätsmenge genau bestimmen zu können, war ein Silbervoltameter in denselben Stromkreis eingeschaltet. Aus der Menge des Wasserstoffs, die durch das Gasableitungsrohr in einem Eudiometer aufgesammelt wurde, und der des Silbers im Silbervoltameter konnte dann berechnet werden, wieviel Azobenzol reduziert war.

Es stellte sich aber gleich heraus, dass es in dieser Weise sehr schwer hielt, ein zuverlässiges Resultat zu erzielen. Das Niveau der Lösung in der Tonzelle blieb nie konstant, und demzufolge entwich durch das Gasableitungsrohr immer Wasserstoff. Diese Fehlerquelle, die sich dadurch erklärt, dass Wasser aus der Anodenflüssigkeit durch Osmose in die Azobenzollösung hineintritt, war aber nicht die einzige. Es zeigte sich nämlich auch, dass die Steigerung der Flüssigkeitsmenge in der Tonzelle während des Stromdurchganges noch grösser war als ohne Stromdurchgang. Nun laden sich bekanntlich Stoffe von höhern Dielektrizitätskonstanten positiv in Berührung mit solchen von kleinern Dielektrizitätskonstanten und wandern demzufolge in der Richtung zur Kathode. Wasser hat bekanntlich eine sehr grosse Dielektrizitätskonstante und ladet sich positiv gegen die Tonzelle, was eine Wanderung des Wassers zu der Azobenzollösung zur Folge hat. Diese hierdurch bedingten Versuchsfehler wurden quantitativ bestimmt und als Korrektionsfaktoren in den Versuchsresultaten eingeführt. Das Resultat dieser Messungen stimmt ziemlich genau mit den nächstfolgenden überein und wird daher nicht angeführt.

Um die erwähnten Versuchsfehler zu eliminieren und eine Rotation der Kathode selbst zu erzielen, wurde die folgende Anordnung angewendet. Das Anodengefäss wurde mit verdünnter wässeriger Natronlauge gefüllt und, nach Anbringung von Toluolregulator, Rührer und Thermometer, selbst als Thermostat benutzt. Die Kathodenanordnung wurde, wie aus Fig. 1 ersichtlich, folgendermassen durchgeführt. Anstatt der Tonzelle wurde ein unten mit Pergamentdiaphragma geschlossener Glaszylinder angewendet. Das Pergamentpapier wurde mit Bindfaden und Gips befestigt. Ferner wurde, gemäss der Beobachtung, dass die Joulesche Wärme mindestens bei stärkern Strömen von Einfluss ist, ein Kühlrohr und ein Thermometer in die Kathodenzelle eingeführt. Um schliesslich die elektrische und gewöhnliche Endosmose praktisch zum Verschwinden zu bringen, wurde ein Aussengefäss, das mit derselben Azobenzollösung gefüllt war, mit Hilfe eines Gummistopfens an der Kathodenzelle befestigt. Das Aussengefäss war eben-

falls unten mit einem Pergamentdiaphragma geschlossen. Die Kathode wird selbst als Rührvorrichtung benutzt, und der Quecksilberverschluss ist ausserhalb der Zelle angebracht. Wegen der Einzelheiten des Apparats verweise ich auf die Zeichnung in Fig. 1.

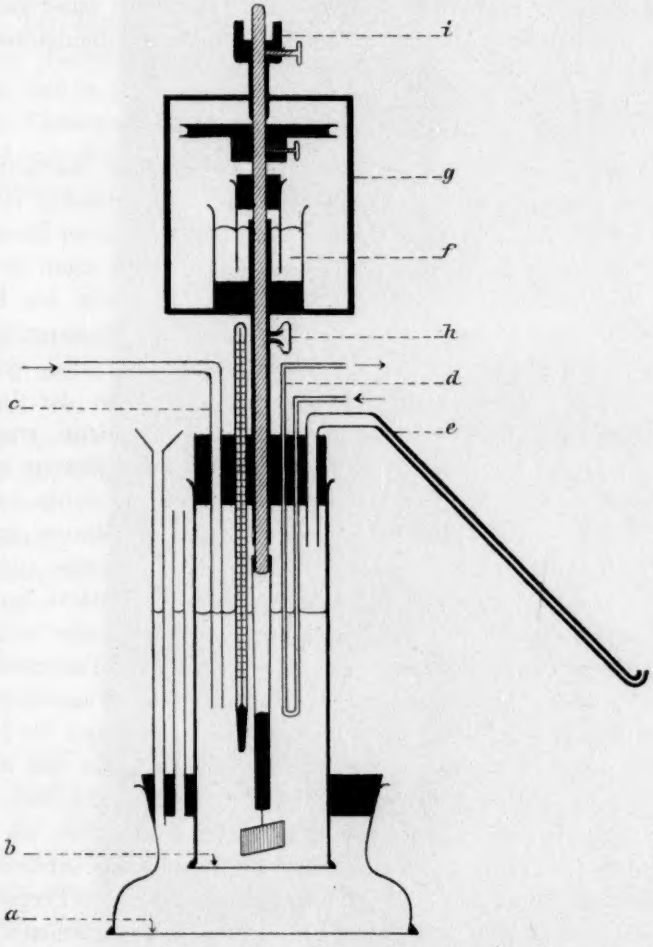


Fig. 1.

a und *b*: Pergamentdiaphragmen, *c* und *e*: Zu- und Ableitungsrohr für Wasserstoff, *d*: Kühlvorrichtung, *h* und *i*: Schmierbüchsen, *f*: Quecksilberverschluss, *g*: Metallrahmen.

Mit einem kräftigen Elektromotor konnte die Umdrehung der Kathode sehr konstant gehalten werden, und mittels Überführungen konnte eine Tourenzahl von 0—6000 in der Minute erreicht werden. Für die grössern Umdrehungszahlen musste allerdings eine andere Verschluss-

einrichtung, die später besprochen werden soll, zur Anwendung kommen. In den ersten Versuchen war die Kathode eine Platinplatte und in den folgenden, aus später zu erwähnenden Gründen, ein Platindraht, der spiralförmig auf eine Glasachse aufgewickelt war. Wegen des grossen Widerstands der Lösung sind sämtliche Versuche bei einer Temperatur von 45° ausgeführt. Als Stromquelle diente eine Akkumulatorenbatterie von 10—20 Zellen.

Ausführung der Versuche.

Nachdem die Innen- und Aussenzellen mit der Azobenzollösung beschickt waren, wurde der ganze Apparat in die Anodenzelle eingesenkt und mit Hilfe von soliden, am Arbeitstisch angeschraubten Eisenstativen befestigt. Durch Einleitung von Wasserstoff[1]) wurde dann die Innenzelle völlig von Luft befreit, um eine Weiteroxydation des Hydrazobenzols zu verhindern. Wenn der Apparat mit Wasserstoff gefüllt war, wurde die Kathode in Umdrehung gesetzt und alles sich selber überlassen, bis die Versuchstemperatur — 45° — in der Innenzelle erreicht war. Ferner wurden die Versuche erst dann angefangen, wenn im Laufe einer Viertelstunde keine Wasserstoffblasen mehr im Eudiometer aufstiegen. Die Tourenzahl der Kathode wurde mit einem Tourenzähler bestimmt und ist in Umdrehungen pro Minute angegeben. Nach Stromschluss wurde die Temperatur in der Innenzelle durch Kühlung mit Wasser genau auf 45° gehalten. Die Stromstärke konnte mit Hilfe eines Ampèremeters und eines Vorschaltwiderstandes so reguliert werden, dass im Eudiometer eine passende Menge Wasserstoff angesammelt wurde. Der elektrolytisch abgeschiedene Wasserstoff wurde aus der Menge des Silbers im Voltameter berechnet, und die Differenz zwischen den berechneten und gefundenen Mengen gibt uns die reduzierte Menge des Azobenzols an. In der ersten Versuchsreihe sind immer zwei Versuche hintereinander gemacht, später aber, um zu verhindern, dass die Lösung sich allzusehr an Hydrazobenzol anreichere, und um ausserdem eine Verschlechterung in der Dichtigkeit des Pergamentdiaphragmas zu vermeiden, sind immer Einzelversuche vorgenommen worden.

Die Versuche sind unter Variation der folgenden Bedingungen angestellt worden:

1. Konzentration der Lösung an Azobenzol.
2. Tourenzahl.
3. Lösungsmittel.

[1]) Der Wasserstoff wurde in üblicher Weise dargestellt und zum Befreien von Sauerstoff über schwach erhitzten Platinasbest geleitet.

Bevor ich zu den Versuchsergebnissen übergehe, soll eine Veränderung oder Passivität der Platinkathode erwähnt werden, die während einiger Vorversuche beobachtet worden ist. Bei einem Versuche mit der Konzentration 0·077 norm. und einer Versuchsdauer von 30 Minuten wurden 78 ccm Wasserstoff zur Reduktion verbraucht. Bei drei, den nächsten Tag angestellten Versuchen wurden 60, bzw. 67 und 65 ccm gefunden. Nachdem die Platinkathode mit Salpetersäure und Äther gereinigt und in einem Bunsenbrenner ausgeglüht worden war, wurden bei zwei Versuchen, die in derselben Weise ausgeführt wurden, 82·8 und 82·4 ccm Wasserstoff zur Reduktion verbraucht. Im folgenden ist die Kathode vor jedem Versuche gereinigt und ausgeglüht worden.

Versuchsergebnisse.

I. Variation der Azobenzolkonzentration.

Die Resultate der Versuche sind in der Tabelle 1 angeführt. Hier sind a, x und $a-x$, bzw. die Anfangskonzentration, reduzierte Menge Azobenzol und Endkonzentration — alles in Grammole pro Liter gerechnet. In der Rubrik, die mit H-Volumen bezeichnet ist, sind die Mengen des Wasserstoffs in ccm angeführt, die im Eudiometer angesammelt worden sind. Die zwei letzten Rubriken enthalten schliesslich die k-Werte, die nach den Formeln berechnet wurden, wie sie sich durch Integration der folgenden zwei Differentialgleichungen ergaben:

$$\text{I.} \quad \frac{dx}{dt} = k(a-x)$$

$$\text{II.} \quad \frac{dx}{dt} = k(a-x)^{2/3}.$$

In dieser Versuchsreihe sind immer zwei Versuche mit derselben Lösung nacheinander gemacht, und die zusammengehörigen Versuche sind in der Tabelle durch Striche von den übrigen getrennt.

Wie aus der Tabelle ersichtlich ist, kommt weder der $^1/_1$-, noch der $^2/_3$-Formel ein ganz konstanter Wert zu. Berücksichtigt man aber nur die ersten Werte von den zwei nacheinander gemachten Versuchen, so gilt mindestens in dem Verdünnungsbereiche 0·08—0·02 die $^1/_1$-Formel ziemlich genau. Es hat den Anschein, als ob ein Vorhandensein von Hydrazobenzol in der Lösung beschleunigend auf die Reduktion einwirkt. Dass aber eine solche Wirkung nicht stattfindet, haben Versuche gelehrt, die nacheinander mit derselben Lösung vorgenommen wurden. Eine Lösung von der Azobenzolnormalität 0·07 wurde eine Stunde elektrolysiert, wodurch die Normalität des Azobenzols bis zu 0·016

Tabelle 1.

Volumen der Azobenzollösung 150 ccm. Lösungsmittel *A*. Versuchsdauer = 30 Minuten.
Oberfläche der Kathode = 3 qcm. Form der Kathode. Platte.

a	Tourenzahl	Silber im Voltameter in g	Stromstärke in Ampère	H-Volumen bei 0° und 760 mm	x	$a-x$	$k' = \frac{3}{t}\left(\sqrt[3]{a}-\sqrt[3]{a-x}\right)$	$k = \frac{1}{t}\log\frac{a}{a-x}$
0·08236	453	0·5145	0·255	5·29	0·01433	0·06803	0·00269	0·00277
0·06803	473	0·5139	0·254	10·96	0·01263	0·05540	0·00270	0·00297
0·08236	465	0·5187	0·256	6·56	0·01408	0·06829	0·00263	0·00271
0·06829	468	0·5180	0·256	10·53	0·01289	0·05541	0·00275	0·00303
0·08917	476	0·5232	0·260	3·88	0·01501	0·07416	0·00266	0·00267
0·07416	482	0·5213	0·259	7·99	0·01374	0·06042	0·00277	0·00297
0·05276	480	0·3193	0·159	2·00	0·00927	0·04349	0·00234	0·00280
0·04349	468	0·3233	0·160	4·65	0·00861	0·03488	0·00249	0·00319
0·05276	465	0·3238	0·160	1·67	0·00951	0·04326	0·00240	0·00287
0·04325	463	0·3243	0·161	5·02	0·00853	0·03473	0·00248	0·00318
0·05276	468	0·4039	0·200	9·29	0·00972	0·04304	0·00246	0·00295
0·04304	483	0·4029	0·200	12·92	0·00862	0·03442	0·00252	0·00323
0·02519	466	0·2406	0·119	8·02	0·00506	0·02013	0·00211	0·00324
0·02013	476	0·2397	0·119	11·06	0·00413	0·01601	0·00200	0·00332
0·02519	476	0·2417	0·120	9·55	0·00464	0·02055	0·00192	0·00295
0·02055	473	0·2421	0·120	12·03	0·00392	0·01663	0·00186	0·00306
0·01139	466	0·2204	0·109	14·51	0·00251	0·00888	0·00179	0·00360
0·00888	466	0·2215	0·110	16·79	0·00187	0·00701	0·00157	0·00343

herunterging. Die Lösung mit dieser Anfangskonzentration wurde dann weiter elektrolysiert, und der k-Wert, der aus dieser Messung berechnet wurde, stimmte genügend mit demjenigen k-Werte überein, der sich bei der Elektrolyse einer Lösung ohne anfänglichen Hydrazobenzolgehalt herausstellte, die aber unter sonst ähnlichen Umständen vorgenommen wurde. Die Kathode war bei diesen Versuchen ein Spiraldraht mit einer Oberfläche von 15 qcm.

Man könnte vielleicht zu der Annahme geneigt sein, dass durch Diffusion etwas Sauerstoff in die Innenzelle eintreten und dadurch eine Weiteroxydation des Hydrazobenzols bewirken könne. Der Einfluss eines solchen Vorganges ist aber nicht messbar. Bei Elektrolyse einer Hydrazobenzollösung wurde ebensoviel Wasserstoff im Eudiometer aufgesammelt wie aus der Silbermenge im Voltameter berechnet.

Eine Fehlerquelle, die in gewissen Fällen zu ganz fehlerhaften Resultaten führen kann, und der immer eine besondere Aufmerksamkeit gewidmet werden muss, besteht in der früher erwähnten Verschlechterung des Diaphragmas. Das Pergamentpapier musste immer mit grösster Sorgfalt ausgewählt und befestigt werden; es kam oft vor, dass es nicht genügend dicht war, und dies war so gut wie immer der Fall, wenn es einige Male benutzt worden war. Es wurden daher für jeden Versuch immer neue Diaphragmen angewandt, und zwar nur solche, die sich durch Versuche als genügend dicht erwiesen hatten. Auch nach jedem Versuche wurde die Dichtigkeit der Diaphragmen geprüft, und die angeführten Versuche, sowie die in Tabelle 1, wie auch die spätern, beziehen sich alle auf Elektrolysen, die mit fehlerfreien Diaphragmen vorgenommen worden sind. Hierdurch lässt sich also das abweichende Verhalten des zweiten Wertes in jeder Reihe nicht erklären, und es lässt sich auch nicht aus den vorliegenden Daten mit Bestimmtheit entscheiden, ob hier eine Gesetzmässigkeit vorliegt oder lediglich ein zufälliger Versuchsfehler. Die Abweichungen sind aber nicht so gross, dass sie eine Verschiebung in den hier gesuchten Verhältnissen herbeiführen könnten, und ausserdem hat sich ein ähnliches Verhalten, wie das eben beschriebene, nicht gezeigt, wenn die Elektrolyse noch weiter fortgesetzt wurde. Im folgenden sind, um diese Unregelmässigkeit zu umgehen, nur einzelne Versuche vorgenommen worden.

II. Variation der Tourenzahlen.

Die Versuche sind in den Tabellen 2, 3 und 4 angeführt. In Versuchsreihe 2 war die Kathode plattenförmig, und die Anordnung dieselbe wie in Fig. 1 abgebildet. Die Plattenkathode zeigte sich aber für

grössere Umdrehungszahlen ganz unbrauchbar. Für Tourenzahlen über 1200 war die Bewegung in der Flüssigkeit eine so kräftige, dass sich ein Hohlraum an der Kathode bildete. Der Übelstand einer solchen Hohlraumbildung wurde auch mit der Versuchsanordnung der Versuchsreihe 3 nicht beseitigt. Hier wurde anstatt einer Platte ein Draht, der spiralförmig auf die Glasachse aufgewickelt war, benutzt. Der Draht hatte einen Durchmesser von 0·8 mm und eine Länge von etwa 50 cm. Da aber der Draht nicht dicht an der Glasachse aufgewickelt war (Durchmesser der Windungen ca. 1 cm), wurden keine besonders hohen Tourenzahlen erreicht. Bei etwas über 1800 Umdrehungen pro Minute bildet sich wieder ein Hohlraum, was sich durch Unstetigkeit der Stromstärke bemerkbar macht. Um nun die Tourenzahl möglichst hoch treiben zu können, wurde in Versuchsreihe 4 eine Spiralkathode angewandt, die nur halb so gross (Länge des Drahtes etwa 25 cm) und ausserdem dicht auf der Glasachse aufgewickelt war. Nach einer möglichst konzentrischen Einstellung der Rotationsachse gelang es mit dieser Anordnung, Tourenzahlen bis über 6000 zu erreichen, ohne dass die Stetigkeit der Stromstärke im geringsten Masse dadurch beeinflusst wurde. Die grösste Schwierigkeit bei diesen hohen Umdrehungszahlen war aber nicht die, die durch Hohlraumbildung in der Flüssigkeit bedingt war, sondern die, zu verhindern, dass Wasserstoff durch die Führung der Rotationsachse entweichen konnte. Für kleinere Tourenzahlen wird dies natürlich mittels eines Quecksilberverschlusses, wie er in Fig. 1 abgebildet worden ist, sehr leicht erreicht. Bei grössern Tourenzahlen dagegen wird das Quecksilber sofort weggeschleudert. Eine Verschlussvorrichtung, die für Tourenzahlen bis über 6000 genügend dicht war, ist in Fig. 2 abgebildet. Die Vorrichtung ist sehr sorgfältig aus Metall angefertigt, und als Sperrflüssigkeit ist Paraffinöl benutzt.

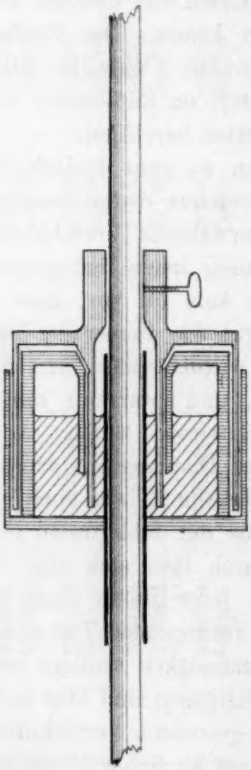


Fig. 2.

Um die Dichtigkeit des so konstruierten Apparats zu prüfen, wurden einige Versuche mit dem Lösungsmittel allein, also ohne Azobenzol

vorgenommen. Die Resultate sind in Tabelle 5 angeführt und zeigen, dass die Dichtigkeit der Verschlussvorrichtung genügend ist.

Tabelle 5.

Volumen der Flüssigkeit = 150 ccm. Oberfläche der Spiralkathode = 7·5 qcm. Lösungsmittel *A* ohne Azobenzol.

Dauer des Versuches	*Ag* im Voltameter	Tourenzahl	*H*-Volumen 0° und 760 mm Gefunden	*H*-Volumen 0° und 760 mm Berechnet
30 Min.	0·3880 g	910	40·05	40·48
15 „	0·3072	855	32·38	32·05
10 „	0·3326	1310	35·06	34·71
15 „	0·3317	2145	34·01	34·61
15 „	0·3800	4500	39·17	39·64
15 „	0·3796	6300	38·51	39·60
15 „	0·3801	6155	39·11	39·65
15 „	0·3855	6040	39·01	40·22

Was nun die Resultate der Versuchsreihen 2, 3 und 4 betrifft, so sind sie einander im grossen und ganzen gleich. In allen drei Reihen wurden Versuche mit zwei verschiedenen Konzentrationen gemacht, um gleichzeitig ein Bild von der Abhängigkeit der Konzentration bei verschiedenen Tourenzahlen zu haben. In den Versuchsreihen 2 und 3 sind die Konzentrationen der Lösung an Azobenzol 0·077-norm. und 0·0128-norm. Bei den grossen Tourenzahlen zeigte es sich indessen, wegen der grössern Reduktionsgeschwindigkeit und der dadurch bedingten höhern Stromstärken und Jouleschen Wärmen nicht vorteilhaft, mit hohen Konzentrationen von Azobenzol zu arbeiten. Gleichzeitig ist das Konzentrationsintervall kleiner gewählt worden.

Eine graphische Darstellung dieser drei Versuchsreihen befindet sich in Fig. 3, 4 und 5. Fig. 3 und 4 beziehen sich auf die Versuche in Tabelle 2 und 3, und zwar erhielt man die untern Kurven durch Auftragen der k-Werte der $^1/_1$-Formel für die Konzentration 0·077-norm. als Ordinaten und der Tourenzahlen als Abszissen. Die obern Kurven beziehen sich auf die Konzentration 0·0128-norm. In ähnlicher Weise ist die untere Kurve der Fig. 5 auf die Konzentration 0·05-norm. und die obern auf die Konzentration 0·025-norm. bezogen.

Wie aus den Tabellen und Kurventafeln ersichtlich ist, steigen natürlich die Konstanten mit der Rührgeschwindigkeit. Direkte Proportionalität zwischen diesen Grössen ist aber, wie auch leicht einzusehen, nicht vorhanden. Bei kleinern Umdrehungszahlen macht sich der Einfluss der Rührgeschwindigkeit stärker geltend, und die Konstanten

steigen hier etwa proportional der Potenz 0·6 der Rührgeschwindigkeit; ganz anders liegt die Sache bei den höhern Umdrehungszahlen. Die Potenz der Rührgeschwindigkeit nimmt, was am deutlichsten aus der Fig. 5 hervorgeht, immer ab und nähert sich bei 5000—6000 Umdrehungen pro Minute praktisch genommen 0. Durch Rührgeschwindigkeit wird man also die Geschwindigkeit der Reaktion über eine gewisse Grenze praktisch nicht treiben können.

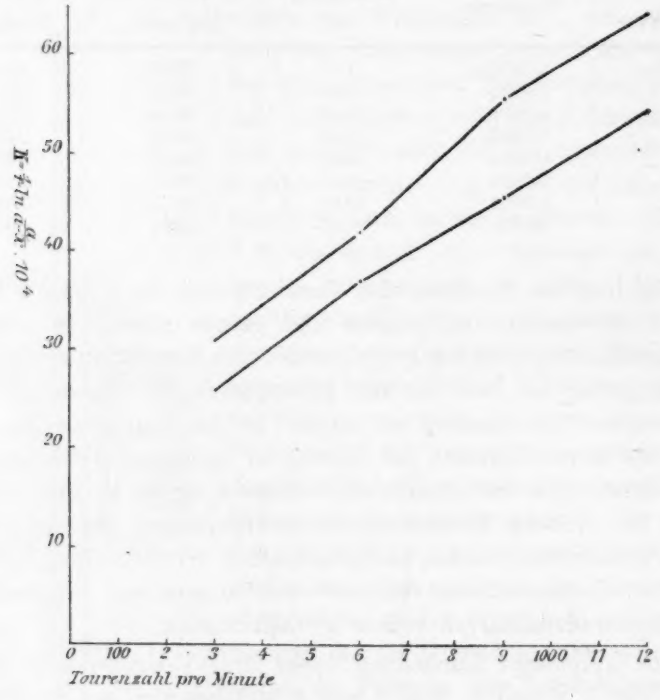


Fig. 3.

Durch Vergleich der beiden Kurven, die sich auf verschiedene Konzentrationen beziehen, tritt ein eigentümliches Verhalten hervor. Mit Abnahme der Rührgeschwindigkeit nähern sich die Kurven in Fig. 4 und 5 mehr und mehr, und durch Extrapolation für die Umdrehungszahl 0 zielen sie ziemlich genau auf denselben Punkt. Bei den Versuchen mit der Plattenkathode (Fig. 3) ist das Zusammenstossen der Kurven nicht so deutlich, aber auch hier nähern sich die Kurven mit abnehmenden Tourenzahlen. Für die Umdrehungszahl 0 sollte also die $^1/_1$-Formel mindestens annähernd gelten. Darin, dass die Kurven in Fig. 4 bei Umdrehungen von 0—100 einen Knick machen, liegt nichts

Tabelle 2.

Lösungsmittel *A*. Volumen der Lösung = 150 ccm. Dauer der Versuche = 30 Minuten.
Oberfläche der Plattenkathode = 3 qcm.

Anfangs-konzentration	Tourenzahl pro Minute	*Ag* im Voltameter	Stromstärke in Ampère	*H*-Volumen bei 0° und 760 mm	x	$a-x$	$k' = \frac{3}{t}\left(\sqrt[3]{a}-\sqrt[3]{a-x}\right)$	$k = \frac{1}{t}\log\frac{a}{a-x}$
0·07713	1182	1·1126	0·550	33·22	0·02453	0·05261	0·00510	0·00554
0·07713	1190	1·1204	0·551	34·53	0·02438	0·05275	0·00506	0·00550
0·07713	902	0·8740	0·434	19·63	0·02118	0·05595	0·00432	0·00465
0·07713	893	0·8812	0·436	21·44	0·02087	0·05627	0·00425	0·00457
0·07713	603	0·8182	0·405	27·00	0·01728	0·05986	0·00345	0·00367
0·07713	610	0·8152	0·404	25·53	0·01762	0·05951	0·00353	0·00375
0·07713	298	0·6438	0·320	25·37	0·01237	0·06476	0·00241	0·00253
0·07713	303	0·7085	0·350	31·13	0·01266	0·06447	0·00247	0·00260
0·01286	1197	0·3316	0·165	19·52	0·00446	0·00840	0·00310	0·00617
0·01286	1204	0·3348	0·166	19·33	0·00462	0·00824	0·00323	0·00644
0·01286	1188	0·2895	0·144	14·57	0·00463	0·00823	0·00324	0·00646
0·01286	889	0·2490	0·123	12·15	0·00409	0·00876	0·00281	0·00555
0·01286	908	0·3015	0·149	17·35	0·00417	0·00868	0·00287	0·00568
0·01286	591	0·3042	0·151	20·78	0·00325	0·00961	0·00216	0·00421
0·01286	611	0·3051	0·151	21·05	0·00319	0·00967	0·00213	0·00413
0·01286	301	0·3036	0·150	23·39	0·00245	0·01041	0·00159	0·00306
0·01286	298	0·3060	0·152	23·57	0·00248	0·01038	0·00161	0·00310

Tabelle 3.

Spiraldraht als Kathode. Oberfläche der Kathode = 15·0 qcm. Dauer der Versuche = 30 Minuten.
Volumen der Lösung = 150 ccm. Lösungsmittel *A*.

Anfangs-konzentration	Tourenzahl pro Minute	*Ag* im Voltameter	Stromstärke in Ampère	*H*-Volumen bei 0° und 760 mm	x	$a-x$	$k' = \frac{1}{t}\left(\sqrt[3]{a}-\sqrt[3]{a-x}\right)$	$k = \frac{1}{t}\log\frac{a}{a-x}$
0·07713	0	0·6753	0·335	17·47	0·01568	0·06145	0·00311	0·00329
0·07713	0	0·6872	0·340	19·16	0·01555	0·06159	0·00308	0·00326
0·01286	0	0·2439	0·121	13·57	0·00351	0·00934	0·00237	0·00462
0·01286	0	0·2458	0·122	13·20	0·00368	0·00917	0·00249	0·00489
0·07713	56	0·6861	0·340	18·76	0·015636	0·06150	0·00310	0·00328
0·07713	54	0·6882	0·341	18·52	0·01577	0·06136	0·00313	0·00331
0·01286	53	0·2481	0·123	13·35	0·00371	0·00915	0·00251	0·00493
0·01286	56	0·2434	0·121	12·98	0·00367	0·00918	0·00249	0·00487
0·07713	108	0·6710	0·334	15·21	0·01622	0·06091	0·00322	0·00342
0·07713	110	0·6758	0·335	16·13	0·01610	0·06104	0·00320	0·00339
0·01286	108	0·2472	0·123	13·46	0·00365	0·00921	0·00247	0·00484
0·01286	107	0·2462	0·122	13·88	0·00350	0·00936	0·00235	0·00459
0·07713	201	0·7112	0·354	13·70	0·01791	0·05922	0·00359	0·00383
0·07713	205	0·7016	0·349	12·54	0·01796	0·05918	0·00360	0·00384
0·01286	207	0·3016	0·149	14·99	0·00491	0·00795	0·00347	0·00696
0·01286	197	0·3009	0·148	15·45	0·00472	0·00814	0·00331	0·00662
0·07713	308	0·7790	0·387	14·50	0·01977	0·05737	0·00400	0·00429
0·07713	306	0·7819	0·387	15·10	0·01968	0·05746	0·00398	0·00426
0·01286	298	0·3102	0·154	13·81	0·00549	0·00737	0·00397	0·00807
0·01286	298	0·3081	0·153	13·99	0·00537	0·00748	0·00387	0·00783
0·07713	610	0·8227	0·410	11·54	0·02199	0·05514	0·00451	0·00486
0·07713	606	0·8058	0·400	10·32	0·02185	0·05529	0·00447	0·00482
0·01286	610	0·3120	0·155	10·12	0·00664	0·00622	0·00504	0·01052
0·01286	600	0·3933	0·195	17·71	0·00690	0·00595	0·00530	0·01115

0·07713	1195	1·0794	0·535	12·69	0·02958	0·04755	0·00634	0·00700
0·07713	1204	1·0762	0·534	12·97	0·02940	0·04773	0·00629	0·00695
0·01286	1201	0·5857	0·292	30·35	0·00911	0·00375	0·00789	0·01784
0·01286	1205	0·4829	0·24	20·53	0·00884	0·00402	0·00753	0·01683
0·07713	1872	1·4027	0·690	21·94	0·03682	0·04031	0·00828	0·00939
0·07713	1791	1·3743	0·682	22·51	0·03578	0·04136	0·00799	0·00902
0·01286	1795	0·6921	0·342	34·99	0·01102	0·00184	0·01117	0·02813
0·01286	1809	0·6335	0·314	30·06	0·01067	0·00219	0·01044	0·02562

Tabelle 4.

Oberfläche der Spiralkathode = 7·5 qcm. Lösungsmittel *A*. Dauer des Versuches = 15 Minuten.
Volumen der Lösung = 150 ccm.

Anfangs-konzentration	Tourenzahl pro Minute	*Ag* im Voltameter	Stromstärke in Ampère	*H*-Volumen bei 0° und 760 mm	x	$a-x$	$k' = \frac{1}{t}\left(\sqrt[3]{a}-\sqrt[3]{a-x}\right)$	$k = \frac{1}{t}\log\frac{a}{a-x}$
0·05	401	0·3372	0·335	11·74	0·00694	0·04306	0·00358	0·00433
0·05	346	0·3487	0·345	12·51	0·00707	0·04293	0·00365	0·00441
0·025	333	0·3443	0·341	22·89	0·00386	0·02114	0·00318	0·00485
0·025	306	0·2990	0·296	19·25	0·00353	0·02147	0·00289	0·00441
0·05	1493	0·6484	0·641	26·62	0·01215	0·03785	0·00651	0·00806
0·05	1546	0·6978	0·692	30·15	0·01263	0·03737	0·00660	0·00815
0·025	1413	0·3932	0·390	18·25	0·00674	0·01826	0·00581	0·00909
0·025	1480	0·3906	0·387	16·70	0·00712	0·01788	0·00618	0·00970
0·05	2908	0·6166	0·610	10·20	0·01602	0·03398	0·00890	0·01118
0·05	2915	0·6173	0·611	9·55	0·01624	0·03376	0·00904	0·01137
0·025	3090	0·5109	0·506	17·46	0·01061	0·01439	0·00981	0·01599
0·025	2910	0·5402	0·536	20·04	0·01075	0·01425	0·00999	0·01627
0·05	5200	0·6986	0·693	14·14	0·01739	0·03261	0·00978	0·01237
0·05	4910	0·7091	0·704	13·54	0·01790	0·03210	0·01012	0·01283
0·025	4980	0·6335	0·629	24·22	0·01239	0·01261	0·01193	0·01981
0·025	5030	0·6322	0·628	25·11	0·01209	0·01291	0·01156	0·01913

Befremdendes. Die Bewegung zwischen Kathode und Lösung wird hervorgebracht erstens durch die rotierende Bewegung der Kathode,

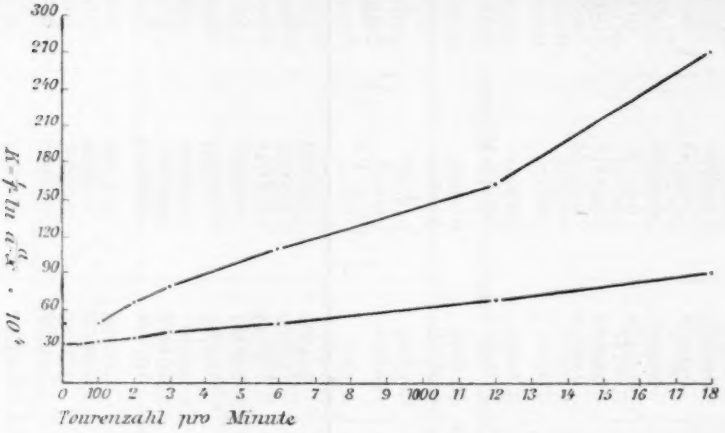


Fig. 4.

zweitens aber auch durch die aufsteigenden Wasserstoffblasen. Es gelingt demzufolge nicht, die Bewegung zwischen Kathode und Lösung

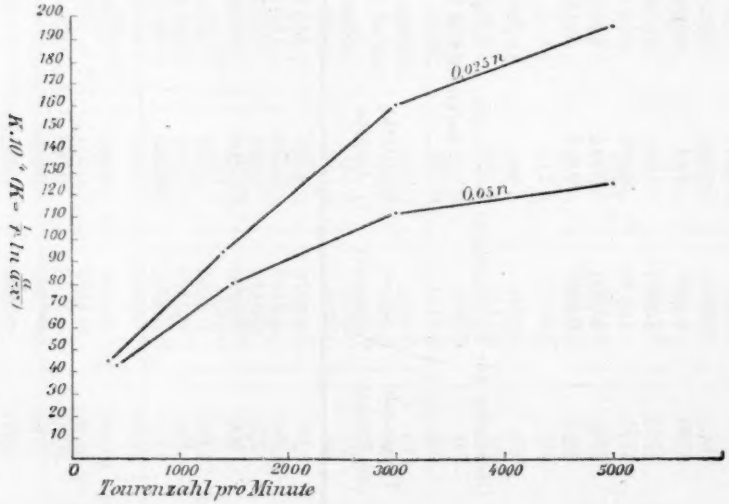


Fig. 5.

ausser Spiel zu setzen. Man erreicht einen Grenzwert, und durch diesen ist der parallele Verlauf der Kurven zwischen 0 und 100 bedingt.

Die $^1/_1$-Formel gilt also um so weniger, je grösser die Tourenzahl ist, und besonders in den Versuchen mit der grossen Platinspirale sind die Werte der Geschwindigkeitskonstanten ausserordentlich verschieden. In Fig. 6, die sich auf dieselben Versuche wie Fig. 4 bezieht, sind die k-Werte, die aus der $^2/_3$-Formel berechnet worden sind, aufgetragen. Die gestrichelte Kurve bezieht sich auf die Konzentration 0·0128-norm. und die ausgezogenen auf die Konzentration 0·077-norm. Die Kurven schneiden einander bei der Tourenzahl 300, hier gilt also die $^2/_3$-Formel. Für kleinere Tourenzahlen liegt die Grösse der Potenz zwischen $^1/_1$ und $^2/_3$ und sinkt bei höhern Tourenzahlen nicht wenig unter $^2/_3$.

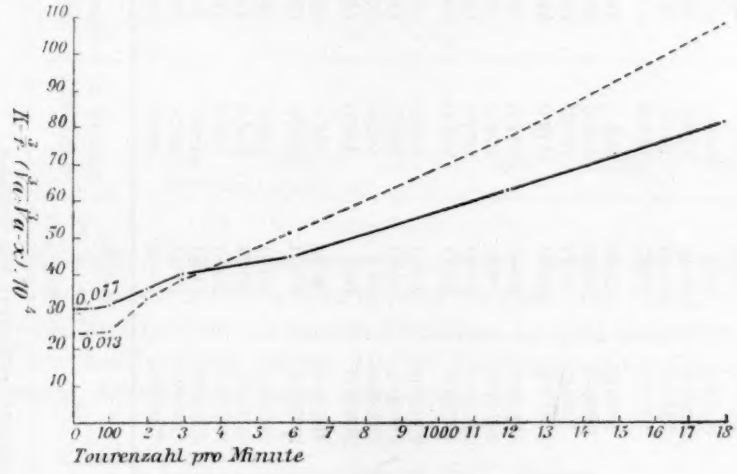


Fig. 6.

Veränderung des Lösungsmittels.

Die Resultate dieser Versuchsreihe befinden sich in der Tabelle 6. Das Lösungsmittel, das hier angewendet worden ist (*B*), enthielt etwas mehr Wasser und Natriumhydroxyd. Zwischen diesen Resultaten und denjenigen der Versuchsreihen 4 ist aber kein merkbarer Unterschied. Auch hier ist das Ansteigen der Kurven mit der Rührgeschwindigkeit im höchsten Masse von den Tourenzahlen abhängig, und durch Vergleich der beiden Kurven in der Fig. 7 finden wir dasselbe eigentümliche Verhalten wieder. Die Kurven nähern sich mit abnehmender Tourenzahl immer mehr und mehr und scheinen im Punkte 0 zusammenzufallen. Die untere Kurve bezieht sich auf die Konzentration 0·05-norm. und die obere auf 0·025-norm.

Tabelle 6.

Oberfläche der Spiralkathode = 7·5 qcm. Lösungsmittel: *B*. Dauer des Versuches = 15 Minuten.
Volumen der Lösung = 150 ccm.

Anfangs-konzentration	Tourenzahl pro Minute	*Ag* im Voltameter	Stromstärke in Ampère	*H*-Volumen bei 0° und 760 mm	x	$a-x$	$k' = \frac{1}{t}\left(\sqrt[3]{a}-\sqrt[3]{a-x}\right)$	$k = \frac{1}{t}\log\frac{a}{a-x}$
0·05	280	0·3965	0·394	19·09	0·00659	0·0434	0·00339	0·00409
0·05	270	0·3842	0·380	17·43	0·00670	0·0433	0·00345	0·00416
0·025	266	0·2839	0·281	18·39	0·00332	0·0217	0·00269	0·00409
0·025	260	0·2932	0·290	18·56	0·00356	0·0214	0·00295	0·00450
0·05	250	0·3981	0·395	19·08	0·00665	0·0434	0·00339	0·00409
0·025	286	0·2845	0·282	18·08	0·00343	0·0216	0·00278	0·00423
0·05	410	0·3423	0·340	12·55	0·00686	0·0431	0·00356	0·00429
0·025	400	0·3422	0·340	24·06	0·00345	0·0216	0·00278	0·00423
0·05	866	0·3517	0·351	5·30	0·00929	0·0407	0·00488	0·00595
0·05	640	0·3619	0·358	7·99	0·00881	0·0412	0·00461	0·00561
0·025	726	0·3041	0·305	12·66	0·00565	0·0194	0·00479	0·00742
0·025	833	0·2973	0·295	10·92	0·00595	0·0191	0·00506	0·00787
0·05	1413	0·5040	0·509	11·75	0·01209	0·0379	0·00649	0 00801
0·05	1403	0·5523	0·546	15·22	0·01255	0·0375	0·00676	0·00836
0·025	1460	0·3467	0·343	9·61	0·00786	0·0171	0·00691	0·01093
0·025	1386	0·3440	0·340	10·83	0·00742	0·0176	0·00646	0·01020
0·05	2026	0·6182	0·611	14·35	0·0148	0·0352	0·00814	0·01016
0·05	2130	0·5962	0·590	11·09	0·0151	0·0349	0·00832	0·01040
0·025	2026	0·4050	0·401	13·18	0·0086	0·0164	0·00766	0·01220
0·025	1953	0·4084	0·405	13·75	0·0085	0·0165	0·00756	0·01200
0·05	3066	0·6872	0·682	14·66	0·0169	0·0331	0·00946	0·01194
0·05	3110	0·6721	0·666	13·72	0·0167	0·0333	0·00934	0·01177
0·025	3009	0·5703	0·565	23·09	0·0108	0·0142	0·01005	0·01637
0·025	2986	0·3936	0·390	6·48	0·0102	0·0148	0·00937	0·01517
0·05	6133	0·7602	0·755	19·43	0·0177	0·0323	0·00597	0·01265
0·05	6141	0·7669	0·760	19·88	0·0178	0·0322	0·01005	0·01274
0·025	6180	0·5712	0·566	23·88	0·0106	0·0144	0·00980	0·01597
0·025	6091	0·6052	0·601	28·08	0·0104	0·0146	0·00960	0·01557

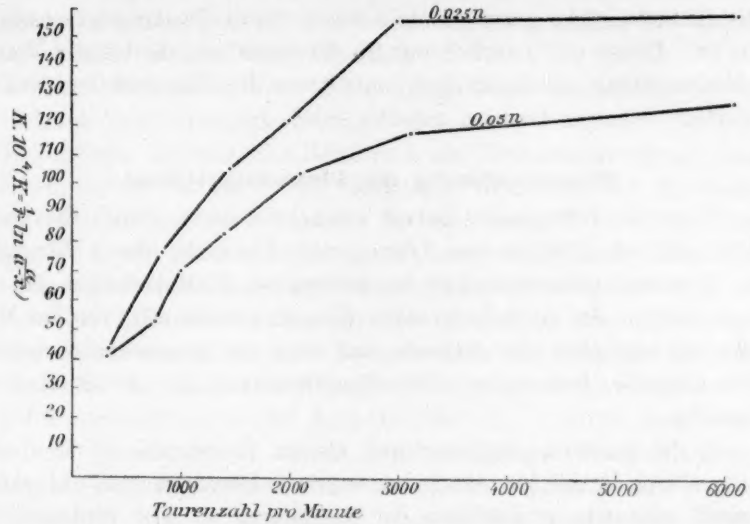


Fig. 7.

In Tabelle 7 sind einige Versuche angeführt, die sich auf Lösungen mit verschiedenen *NaOH*-Konzentrationen beziehen. Die Versuche sind mit einer Spiralkathode (Grösse der Oberfläche 7·5 qcm) ausgeführt. Es geht aus den Versuchen hervor, dass die Reaktionsgeschwindigkeit mit steigender *NaOH*-Konzentration etwas abnimmt.

Tabelle 7.

Versuche mit verschiedenen *NaOH*-Mengen.

Lösungsmittel: *B*. Versuchsdauer: 15 Minuten.

Azobenzol Anfangs-konzentr.	Touren-zahl	*Ag* im Silber-voltameter	Total *H*	Zur Reduktion verbraucht *H*	*NaOH* in %	x	$a - x$	K
0·025	1180	0·3717	38·78	19·85	0·72	0·00588	0·01912	0·0078
0·025	1155	0·3674	38·33	20·42	0·72	0·00605	0·01895	0·0080
0·025	1191	0·3719	38·80	20·20	0·72	0·00598	0·01902	0·0079
0·025	1130	0·6180	64·47	21·32	0·72	0·00631	0·01869	0·0084
0·025	1144	0·5781	60·31	20·98	0·72	0·00621	0·01879	0·0083
0·025	1180	0·3840	40·06	18·17	4·5	0·00538	0·01962	0·0070
0·025	1162	0·3643	38·01	17·90	4·5	0·00530	0·01970	0·0069
0·025	1202	0·3675	38·34	18·70	4·5	0·00554	0·01946	0·0073
0·05	1150	0·4952	51·66	36·44	0·72	0·01079	0·03920	0·0070
0·05	1190	0·5001	52·18	37·01	0·72	0·01096	0·0390	0·0072
0·05	1145	0·5336	55·67	32·99	4·5	0·00977	0·04020	0·0063
0·05	1180	0·5340	55·72	32·53	4·5	0·00963	0·04041	0·0062

Aus den fünf ersten Versuchen der Tabelle 7 ist auch ersichtlich, dass die Stromstärke praktisch ohne Belang für die Reaktionsgeschwindigkeit ist. Dieses gilt natürlich nur für Stromstärken, die bis zur Wasserstoffentwicklung gesteigert sind, und wenn die Wasserstoffentwicklung innerhalb mässiger Grenzen gehalten wird.

Zusammenfassung der Versuchsergebnisse.

Es ist in vorliegender Arbeit versucht worden, durch Elektrolyse einer alkalisch-alkoholischen Lösung von Azobenzol die Abhängigkeit der Reduktionsgeschwindigkeit an rotierenden Platinkathoden von der Konzentration des zu reduzierenden Körpers (Azobenzol), von der Rotationsgeschwindigkeit der Kathode und von der Zusammensetzung des Lösungsmittels festzulegen. Die Hauptresultate der Arbeit sind die folgenden:

1. Bei konstant gehaltener und kleiner Tourenzahl ist die Reduktionsgeschwindigkeit für mässig konzentrierte Lösungen (0·07- bis 0·025-normal) sehr nahe proportional der Konzentration. Für verdünnte Lösungen dagegen ist ein ausgesprochenes Ansteigen der Geschwindigkeitskonstante mit zunehmender Verdünnung erkennbar.

2. Bei konstanter Konzentration steigt die Reduktionsgeschwindigkeit mit der Tourenzahl anfangs rasch; das Ansteigen wird aber allmählich schwächer, bis die Reduktionsgeschwindigkeit bei etwa 5000 bis 6000 Umdrehungen pro Minute scheinbar eine obere Grenze erreicht hat (Fig. 5 und 7).

3. Die Zunahme der Reduktionsgeschwindigkeit mit steigenden Tourenzahlen ist abhängig von der Konzentration, und zwar steigt sie bei einer verdünntern Lösung stärker als diejenige bei konzentriertern Lösungen (Fig. 4, 5 und 7). Unter Berücksichtigung der Rührgeschwindigkeit kann man die Geschwindigkeitsgleichung folgendermassen schreiben:

$$\frac{dx}{dt} = k(a-x)^n.$$

Hier ist n ausser von der Konzentration auch von der Rührgeschwindigkeit abhängig. Für mässig konzentrierte Lösungen und Rührgeschwindigkeit 0 ist er sehr nahe gleich 1. Ferner nimmt n mit zunehmender Rührgeschwindigkeit allmählich ab, passiert bei 300—1000 Umdrehungen pro Minute, je nach der Versuchsanordnung, den Wert $^2/_3$ und nimmt weiter ab, bis die Geschwindigkeit der Reduktion bei einer Tourenzahl von 5000—6000 etwa der Wurzel aus der Konzentration proportional ist.

4. Mit steigender Natriumhydroxydkonzentration nimmt die Reduktionsgeschwindigkeit etwas ab. Ob die Lösung etwas mehr oder weniger Wasser enthält, hat sehr wenig Einfluss.

Auf eine Diskussion dieser Versuchsergebnisse beabsichtige ich in der nächsten Zeit zurückzukommen.

Bei kleinen Tourenzahlen lässt sich der Reduktionsvorgang, nach der Nernstschen Theorie[1]) über Reaktionen in heterogenen Systemen, als ein Diffusionsproblem behandeln. Bei sehr hohen Tourenzahlen liegt dagegen die Sache nicht so einfach, und bevor man an die Diskussion der diesbezüglichen Versuchsergebnisse herantreten kann, ist erstens die Kenntnis des Diffusionskoeffizienten von Azobenzol erforderlich, und zweitens ist es notwendig, Anhaltspunkte über die Abnahme der Diffusionsschicht mit steigender Rührgeschwindigkeit zu gewinnen. Was den Diffusionskoeffizienten für Azobenzol betrifft, so würde man natürlich durch Berechnung zu einem Annäherungswerte kommen, dessen Genauigkeit zwar für gewisse aber wahrscheinlich nicht für alle Zwecke ausreichend ist. Durch Anwendung eines solchen berechneten Wertes hat sich eine sehr gute Übereinstimmung mit der von Brunner[2]) berechneten Grösse der Diffusionsschicht herausgestellt. Zu dem Zwecke der Bestimmung der Abnahme der Diffusionsschicht mit steigender Rührgeschwindigkeit muss man von einer Reaktion Gebrauch machen, die mit genügender Geschwindigkeit verläuft. Depolarisatoren von dieser Art stehen uns zur Verfügung, und in dem Prinzipe des Reststroms haben wir nach Nernst eine Methode, die eine einfache Berechnung dieser Verhältnisse gestattet.

Die vorliegenden Versuche sind im Universitätslaboratorium zu Christiania ausgeführt und im Winter 1903/1904 abgeschlossen worden. Aus äussern Gründen wurde ich bis jetzt verhindert, sie fortzusetzen. Ich hoffe, in der nächsten Zeit die weitere Fortsetzung der Arbeit nach der oben angedeuteten Richtung hin in Angriff nehmen zu können.

Herrn Prof. H. Goldschmidt verdanke ich die Anregung zu dieser Arbeit, und es ist mir eine angenehme Pflicht, ihm hierfür, wie für die Förderung, die ich von ihm erfahren, meinen verbindlichsten Dank auszusprechen.

[1]) Diese Zeitschr. **47**, 51 (1904).
[2]) Diese Zeitschr. **47**, 55 (1904).

Referate.

1. Normalelemente von F. A. Wolff (Electrochem. Industry **2**, 174—176. 1904). Der Verf. diskutiert die Definition der drei elektrischen Fundamentaleinheiten (Ohm, Volt und Ampère) und kommt zu dem Schluss, dass ausser dem Ohm das Volt als zweite unabhängige Einheit gewählt werden sollte. Die Gründe und Vorteile dieses Verfahrens werden eingehend dargelegt. Der Verf. meint, dass von den beiden bekanntesten Normalelementen das Westonelement das Clarkelement verdrängen wird. — Eine Anzahl von Westonelementen, die von der Weston Electrical Instrument Co. geliefert waren und eine bei 4° gesättigte Lösung von Kadmiumsulfat enthielten, zeigte während eines Zeitraums von einundeinhalb Jahren Unterschiede, welche nur wenige Einheiten auf 100000 betrugen. Es wird ferner eine Methode zur elektrolytischen Bereitung von sehr reinem Merkurosulfat, welches frei von Merkurisalz ist, beschrieben. Die Methode ist sehr ähnlich derjenigen, welche Hulett (**49**, 483) fast zur gleichen Zeit angegeben hat. *W. Böttger.*

---

2. Über die Atomvolumina der seltenen Erden und deren Bedeutung für das periodische System von Carl Benedicks (Zeitschr. f. anorg. Chem. **39**, 41—48. 1904). Der Verf. erörtert die in den letzten Jahren von verschiedenen Seiten gemachten Vorschläge über die Unterbringung der seltenen Erden *La* ... *Yb* im periodischen System, und er kommt zu dem Schluss, dass dieselben in eine engere Gruppe zusammengefasst und in der III. und IV. Vertikalreihe untergebracht werden sollten, so dass sie direkt auf *Ta* folgen. Es wird ferner erwähnt, dass die Aufstellung einer leeren 8. und teilweise leeren 9. Horizontalreihe keine Berechtigung hat. Das wichtigste Argument für diese Folgerung ist, dass die Molekularvolumenkurven analoger Verbindungen bis auf wenige Ausnahmen der Linie, welche die Atomvolumina von *Ce* und *Wo* verbindet, parallel sind. Für den Fall, dass die bisher bekannten seltenen Erden Glieder einer dritten und vierten grossen Periode wären, würde man ein neues Maximum um das Atomgewicht 175 zu erwarten haben. Die direkt von Prof. Muthmann gemessenen Werte der Atomvolume: *La* 22·4, *Ce* 19·9, *Pr* 21·7, *Nd* 20·7 zeigen allerdings keine stetige Abnahme, sie entsprechen aber den erwarteten Werten.

W. Böttger.

---

3. Über einige Komplexsalze des vierwertigen Zinns von Arthur Rosenheim und Hans Aron (Zeitschr. f. anorg. Chem. **39**, 170—174. 1904). Es wird über die Darstellung einiger Salze der Stannijodwasserstoffsäure berichtet, und ferner wird durch Messung des optischen Drehungsvermögens gezeigt, dass auch Komplexe des vierwertigen Zinns mit Weinsäure bei Gegenwart hinreichender Mengen von Alkalilauge existieren. Bei zwei Versuchsreihen wurde ein Maximum des Drehungsvermögens erreicht, als das Verhältnis $Sn/C_4H_6O_6$ 1·12, resp.

1·02 war. Es gelang ferner die Isolierung der Verbindungen $K_2(SnO)C_4H_2O_6.5H_2O$ und $Na_2(SnO)C_4H_2O_6.5H_2O$. *W. Böttger.*

---

4. Über Ferriacetonverbindungen von Arthur Rosenheim und Paul Müller (Zeitschr. f. anorg. Chem. **39**, 175—186. 1904). Die Untersuchung erstreckt sich zunächst auf das Diferripentaacetohydroxyd, $Fe_2(C_2H_3O_2)_5OH$, das durch Einwirkung von ganz wasserfreiem Eisessig auf Ferrihydroxyd erhalten wird. Es konnte gezeigt werden, dass eine Lösung dieser Verbindung in Wasser nach neuntägigem Aufbewahren bei 20° dieselbe Gefrierpunktserniedrigung zeigt wie eine Lösung von Essigsäure gleicher (äquivalenter) Konzentration. Des weitern wurden Lösungen von Ferridiacetochlorid und -bromid $[Fe(C_2H_3O_2)_2Cl]$ studiert. Das Ergebnis, dass das Ferridiacetochlorid (-bromid) jedenfalls als das Chlorid (Bromid) eines komplexen Kations $Fe(C_2H_3O_2)_2$ aufzufassen ist, ist zwar wahrscheinlich gemacht, aber nicht unzweifelhaft erwiesen. Ausser der Dissociation in die Ionen $Fe(C_2H_3O_2)_2'$ und $Cl'(Br')$ findet eine langsame Umsetzung mit Wasser statt, womit eine erhebliche Zunahme der Menge der Ionen verbunden ist. Sehr auffällig ist, dass die aus Gefrierpunktsversuchen abgeleitete Dissociation in die Ionen $Fe(C_2H_3O_2)_2'$ und $Cl'(Br')$ schon bei der molekularen Verdünnung von 30 Litern vollständig sein soll, und dass dennoch eine Lösung dieser Verbindung, welche so lange gestanden hat, dass auch das hydrolytische Gleichgewicht erreicht ist, beim Verdünnen auf das Volumen 1024 eine Zunahme des Leitvermögens um rund 103 Einheiten zeigt. Offenbar liegen die Verhältnisse komplizierter, als die Verff. annehmen. Schliesslich werden noch die Ergebnisse einiger Versuche mit Ferriacetonitraten mitgeteilt. *W. Böttger.*

---

5. Saure Nitrate von E. Groschuff (Zeitschr. f. anorg. Chem. **40**, 1—23. 1904). Durch diese Untersuchung sind die Existenzbedingungen der Verbindungen: $NH_4NO_3.2HNO_3$ (Smp. 29·3°), $NH_4NO_3.HNO_3$ (Smp. 12°), $KNO_3.2HNO_3$ (Smp. 22°) und $KNO_3.HNO_3$ ermittelt worden. $NH_4NO_3.HNO_3$ geht bei 11—12° in neutrales Salz über; das sog. Trinitrat des Ammoniums bildet mit NH_4NO_3 ein eutektisches Gemisch (Smp. 16°), welches fast die gleiche Zusammensetzung hat wie das Dinitrat. — Das Salz $KNO_3.HNO_3$ ist stabil zwischen dem eutektischen Punkt mit dem Trinitrat (21—22°) und seinem Umwandlungspunkt in neutrales Salz (28—29°). Trinitrat bildet mit KNO_3 eine eutektische Mischung mit dem Smp. 21°. — Die Abhandlung enthält ausserdem Angaben über die Löslichkeit dieser Verbindungen in Salpetersäure und Wasser bis hinab zu —10° und Literaturangaben über die bisher bekannten Molekularverbindungen zwischen Nitraten und Salpetersäure.

Die vom Verf. (allerdings nur einmal) benutzte Bezeichnung dieser Verbindungen als übersaurer Salze erscheint dem Ref. nicht zweckmässig, da darunter Salze von sauerstoffreichern Säuren verstanden werden können. *W. Böttger.*

---

6. Einfluss des Druckes auf den Schmelzpunkt des Zinns und des Wismuts von G. Tammann (Zeitschr. f. anorg. Chem. **40**, 54—60. 1904). Das Ziel dieser Untersuchung war, zu ermitteln, ob sich bei höhern Drucken dichtere allotrope Modifikationen dieser Metalle bilden. Die Schmelzpunkte werden durch Aufnahme der Abkühlungskurve bestimmt. Die grosse Schwierigkeit, ein grösseres

druckfestes Gefäss auf die gewünschte Temperatur zu erhitzen und bei einer konstanten Temperatur zu erhalten, wurde durch Konstruktion eines kleinen, elektrisch heizbaren Öfchens beseitigt, dessen inneres Volumen 3 ccm betrug; das ganze Öfchen wurde in den mit Rizinusöl gefüllten Zylinder gebracht. Es lassen sich so leicht Temperaturen bis 400° bei 3000 kg Druck pro qcm herstellen und konstant erhalten. — Da der Temperaturverlauf durch ein Thermoelement gemessen wurde, musste der Einfluss des Drucks auf die thermoelektrische Kraft bestimmt werden. Es ergab sich, dass bei Zimmertemperatur und einer Temperaturdifferenz von 10° an den Kontaktstellen eine Drucksteigerung von 1 auf 2500 kg in der Flüssigkeit, welche die eine Kontaktstelle umgibt, ohne Einfluss war.

Der Schmelzpunkt des Wismuts wird durch Druck erniedrigt ($\Delta t = -0{\cdot}00386\,(p-1)$), der des Zinns erhöht ($\Delta t = +0{\cdot}00216\,(p-1)$). Es sind ferner die gefundenen und berechneten Werte von $\frac{dT}{dp}$ für *Hg*, *K*, *Na*, *Sn* und *Bi* und die zur Berechnung erforderlichen Daten in einer Tabelle zusammengestellt.

W. Böttger.

---

7. Über basische Quecksilbersalze von Alvin J. Cox (Zeitschr. f. anorg. Chem. **40**, 146—181. 1904). Das Studium der Zusammensetzung dieser Salze und ihrer Existenzbedingungen wurde unter Anwendung der Phasenregel durchgeführt. Speziell in diesem Falle ist das Kriterium dafür, dass nur eine feste Phase vorliegt, die stetige Veränderung der Zusammensetzung der Lösung, und für das Vorhandensein zweier fester Phasen, also eines nicht einheitlichen Bodenkörpers, ist es die Konstanz der Zusammensetzung der Lösung bei Änderung der Gesamtzusammensetzung des Bodenkörpers. Die Zusammensetzung des Bodenkörpers nach Herstellung des Gleichgewichts wurde meistens direkt und indirekt ermittelt. Die Resultate sind in folgender Tabelle zusammengestellt.

1. $HgCrO_4$: 1·41 (50°); $3\,HgO\,.\,CrO_3$: 0·00026 (50°).
2. $Hg(NO_3)_2\,.\,H_2O$: 18·72 (25°); $3\,HgO\,.\,N_2O_5$: 0·159 (25°).
3. $HgSO_4$: 6·87 (25°); $3\,HgO\,.\,SO_3$: 0·0013 (25°).
4. HgF_2: 1·14 (25°).
5. $HgNO_3\,.\,H_2O$: 2·95 (25°); $5\,Hg_2O\,.\,3\,N_2O_5$ ca.: 0·293 (25°); $2\,Hg_2O\,.\,N_2O_5$(?): 0·110 (25°); $3\,Hg_2O\,.\,N_2O_5\,2\,H_2O$ (?): 0·0017 (25°).
6. $HgSO_4$: 0·0042 (25°); $2\,Hg_2O\,.\,SO_3\,.\,H_2O$: 0·00056 (25°).

Die nach den Formeln stehenden Zahlen bedeuten die minimalen Säurekonzentrationen (in Äquivalenten), die für die Abscheidung der betreffenden Phase in reinem Zustande erforderlich sind. Im übrigen ist die Bedeutung der Tabelle die, dass bei der angegebenen Temperatur z. B. zwischen $HgCrO_4$ und HgO nur das Salz $3\,HgO.CrO_3$ aufgefunden wurde. Beim Fluorid wurde dementsprechend kein basisches Salz beobachtet. Man bemerkt, dass die Merkurosalze eine grössere Mannigfaltigkeit hinsichtlich der Bildung basischer Salze zeigen als die Merkurisalze, ferner, dass die letztern praeter propter stärker hydrolysiert sind.

W. Böttger.

---

8. Über die Verbrennungswärme organischer Verbindungen von Julius Thomsen (Zeitschr. f. anorg. Chem. **40**, 185—195. 1904). Der Verf. kritisiert Berechnungen von Herrn Lemoult (Ann. Chim. Phys. **1904**, 496) und zeigt,

dass die Theorie dieses Verf. keinen neuen Beitrag zur Theorie der Verbrennungswärme organischer Verbindungen liefert. Sie enthält vielmehr Annahmen, die mit bisherigen Erfahrungen in direktem Widerspruch stehen (z. B. die, dass das Wärmeäquivalent einer einfachen Bindung Null, und die der zwei-, resp. dreifachen Bindung negativ sind). Ausserdem wird bei den Berechnungen der Aggregatzustand ausser Betracht gelassen, und in einzelnen Fällen, nämlich wenn eine Verbindung zwei doppelte oder dreifache Bindungen enthält, wird eine besondere, nicht näher begründete Hypothese eingeführt. Wegen der Einzelheiten muss auf das Original verwiesen werden. *W. Böttger.*

9. Chlor in dem mittels Baryumchlorid niedergeschlagenen Baryumsulfat von G. A. Hulett und L. H. Duschak (Zeitschr. f. anorg. Chem. 40, 196. 1904). Der wesentliche Inhalt dieser sorgfältigen Arbeit kann in folgende Sätze zusammengefasst werden. Der Gehalt von gefälltem Baryumsulfat an Chlor kann leicht und genau bestimmt werden, indem man das Präparat in konzentrierter Schwefelsäure löst und durch die Lösung einen indifferenten Gasstrom (Luft) leitet, welcher nachträglich eine verdünnte Lösung von Silbernitrat passiert. Das nur durch Oberflächenwirkung adsorbierte Chlor kann von dem okkludierten (durch die ganze Masse verteilten) durch Waschen getrennt werden, denn es konnte gezeigt werden, dass ein Niederschlag von $BaSO_4$, der in Gegenwart von $BaCl_2$ erzeugt worden war, nach einer gleichen Anzahl von Waschungen keine Chlorreaktion mehr gab, wie ein Präparat, welches anfänglich frei von Chlor, aber dann mit einer Lösung von Baryumchlorid geschüttelt worden war, wobei keine Okklusion, sondern nur Adsorption stattfindet. — Der Gehalt an okkludiertem Chlor nimmt ab, wenn der Niederschlag längere Zeit mit der Lösung, aus der er gefällt wurde, rotiert wird; die Abnahme des Gehalts an Chlor geht der Änderung der Korngrösse parallel. Zwischen der Konzentration der Baryumchloridlösung und dem Gehalt an Chlor besteht keine Beziehung. Ferner ist der Gehalt an okkludiertem Chlor kleiner, wenn der Niederschlag in Gegenwart von Salzsäure, als wenn er aus neutraler Lösung gefällt wird. Eine neue Beobachtung wurde über das Verhalten beim Erhitzen über 300° gemacht. Das reine, bei 140° getrocknete Salz verliert Wasser beim Erhitzen bis auf 500°, chlorhaltiges Baryumsulfat gibt Wasser und Salzsäure ab, wenn es bis auf 650° erhitzt wird, ohne alkalische Reaktion gegen Phenolphtaleïn zu zeigen. Durch Erhitzen auf Temperaturen zwischen 650 und 900° nimmt das Gewicht dann nicht mehr ab, dagegen ist das wieder der Fall, wenn es in CO_2-freier Luft noch höher erhitzt wird. Das so hoch erhitzte Produkt reagiert alkalisch gegen Phenolphtaleïn.

Es wird dann gezeigt, dass die verschiedenen Erscheinungen, die erwähnt wurden, mit der Annahme vereinbar sind, dass chlorhaltiges Baryumsulfat etwas von dem Salze $BaClHSO_4$ enthält, das durch Vereinigung der einwertigen Ionen $BaCl^{\cdot}$ und $HSO_4^{'}$ entsteht. Wegen der einzelnen Argumente für diese Annahme muss auf das Original verwiesen werden. Indirekt wurde dieselbe durch Versuche bestätigt, bei denen Baryumsulfat durch Wechselwirkung von Magnesiumsulfat und Baryumplatocyanid, deren Lösungen keine intermediären Ionen enthalten, gefällt wurde. In diesem Falle befanden sich die gefundenen Werte in guter Übereinstimmung mit den angewendeten. — Endlich möge erwähnt werden, dass Baryumsulfat nicht höher als auf 700° erhitzt werden darf, um wegen des Chlorgehalts nach den Anweisungen von Richards zu korrigieren. *W. Böttger.*

10. Über Entglasung von W. Gürtler (Zeitschr. f. anorg. Chem. **40**, 268—279. 1904). Unter Entglasung versteht Verf. die freiwillige Kristallisation unterkühlter Schmelzen, und unter explosiver Entglasung die unter Erwärmung und darum mit zunehmender Geschwindigkeit stattfindende Kristallisation. Die Erscheinung der Entglasung ist am Natriummetasilikat, Na_2SiO_3, Kobaltpyroborat, $Co_2B_2O_5$, Kuprimetaborat, CuB_2O_4, und Manganbiborat, MnB_4O_7, in der Weise studiert worden, dass das Anwachsen der Temperatur bei gleichmässigem Erwärmen mittels eines Thermoelements bestimmt wurde. Die Kurven mit Temperaturen (t) als Ordinaten und Zeiten (z) als Abszissen zeigen den Verlauf, dass im ersten Intervall dt/dz langsam abnimmt; dann kommt ein Gebiet, in welchem die Temperaturerhöhung in der Zeiteinheit sehr stark zunimmt, bis die Temperatur ein Maximum erreicht hat, und dann folgt wieder ein Gebiet mit stärker abnehmenden Werten von dt/dz. Es fällt dann die Kurve auf den Wert, welchen sie erreichen würde, wenn keine Entwicklung von Wärme innerhalb des Systems selbst stattgefunden hätte. Die Stoffe repräsentieren zwei Gruppen. Bei den einen: Na_2SiO_3 und MnB_4O_7 ist das Eintreten der Kristallisation direkt beobachtbar, und dieses Eintreten fällt mit dem Wendepunkt in der t-z-Kurve zusammen, es beginnt in diesem Punkte die Entwicklung von Wärme im System. Bei den andern: $Co_2B_2O_5$ und CuB_2O_4, die keine Kristallpartikel enthielten, hat der Wendepunkt hingegen die Bedeutung, dass die durch die Kristallisation entbundene Wärme einen merklichen Einfluss auf die Temperatur des Systems gewinnt. Mit dieser Deutung steht der Verlauf der Kurven in den beiden Fällen in bestem Einklange. Der Anstieg ist stark und kurz, wenn die unterkühlte Schmelze frei von Keimen ist, und flacher, wenn das Gegenteil der Fall ist. Die Zeitintervalle, in denen ein Ansteigen der Temperatur erfolgt, sind: für CuB_2O_4 110, $Co_2B_2O_5$ 140, Na_2SiO_3 15 und MnB_4O_7 20 Sekunden. Die Temperaturintervalle zeigen keinen Zusammenhang mit der Kristallisationsgeschwindigkeit. Als wichtigstes Ergebnis dieser Arbeit betrachtet der Verf. den Befund, dass die Temperatur, bei welcher die (explosive) Entglasung beginnt, unabhängig von der Geschwindigkeit der Erhitzung ist. *W. Böttger.*

---

11. Über die Schmelzpunkte der Mischungen der alkalischen Erden mit Borsäureanhydrid von W. Gürtler (Zeitschr. f. anorg. Chem. **40**, 337—352 1904). Als Methode wurde die Bestimmung der Abkühlungskurve gewählt. Es sind dabei folgende Verbindungen nachgewiesen worden:

	Mg	*Ca*	*Sr*	*Ba*
Orthoborat	$3MgO.B_2O_3$	$(3CaO.B_2O_3)$?	$(3SrO.B_2O_3)$	$3BaO.B_2O_3$
Pyroborat	$2MgO.B_2O_3$	$2CaO.B_2O_3$	$2SrO.B_2O_3$	$2BaO.B_2O_3$
Metaborat	—	$CaO.B_2O_3$	$SrO.B_2O_3$	$BaO.B_2O_3$
Biborat	—	$CaO.2B_2O_3$	$SrO.2B_2O_3$	$BaO.2B_2O_3$

Gemische von der Zusammensetzung: $3CaO.2B_2O_3$, $3SrO.2B_2O_3$ kristallisieren nicht einheitlich bei derselben Temperatur, die Gemische $2CaO.3B_2O_3$, $2SrO.3B_2O_3$, $2BaO.3B_2O_3$ tun dies zwar, sie sind aber nicht als Verbindungen, sondern als eutektische Gemische aufzufassen. Die Metaborate scheinen in zwei Modifikationen zu existieren. *W. Böttger.*

Über den amorphen Schwefel.

III. Über das Wesen des amorphen Schwefels und die Einflüsse fremder Körper auf die Vorgänge bei der Unterkühlung geschmolzenen Schwefels[1]).

Von

Alexander Smith und **Willis B. Holmes.**

(Mitteilung aus den Laboratorien für allgemeine und physikalische Chemie der Universität Chicago.)

(Mit 2 Figuren im Text.)

Tatsachen über den amorphen Schwefel, welche schon vorher ziemlich fest begründet waren. Wie es scheint, ist der unlösliche oder amorphe Schwefel zuerst von Deville[2]) isoliert, untersucht und beschrieben worden. Aus den Arbeiten verschiedener Beobachter sind über denselben folgende Schlüsse zu ziehen: 1. Der amorphe Schwefel wird in grössern Mengenverhältnissen gebildet, sobald die Temperatur zunimmt, und vermindert sich wieder beim Temperaturabfall. 2. Er entsteht aus dem löslichen Schwefel infolge einer endothermen Umwandlung. 3. Er ist daher bei Zimmertemperatur weniger stabil als kristallinischer Schwefel.

Folgendes sind in Kürze die Tatsachen, welche diese Schlüsse rechtfertigen:

1. Der amorphe Schwefel wird nur dann erhalten, wenn die geschmolzene Substanz sehr rasch abgekühlt wird. Bei langsamem Sinken-

[1]) Eine vorläufige Mitteilung, welche einige der hier beschriebenen Resultate enthält, ist in den Ber. d. d. chem. Ges. **35,** 2992 (1902) erschienen. Die in dieser unserer dritten Abhandlung beschriebenen Versuche sind sämtlich vor Beginn der schon in der Abhandlung II enthaltenen Untersuchung gemacht worden und sind gegenüber den dort mitgeteilten Experimenten als Vorversuche anzusehen. — Sie sind ein kleiner Teil einer ausgedehnten Versuchsreihe, welche zur Ergründung des eigentümlichen Verhaltens des Schwefels vorgenommen wurde. Die Auswahl ist dahin beschränkt, dass hier nur solche Versuche erwähnt werden, welche mehr oder weniger direkten Aufschluss über das Wesen des amorphen Schwefels liefern.

[2]) Compt. rend. **26,** 117 (1848).

lassen der Temperatur findet sich gar kein oder fast gar kein unlöslicher Schwefel vor. Diese Tatsache wird durch einige Versuche von Küster[1]) besonders klar erwiesen und durch viele unten beschriebene Beobachtungen gestützt.

2. Je höher die vor der Abkühlung benutzte Temperatur, desto grösser ist im allgemeinen die Menge des erhaltenen unlöslichen Schwefels. So führte z. B. Moitessier[2]) gelegentlich seiner Messungen des Ausdehnungskoeffizienten geschmolzenen Schwefels, eine Reihe von Bestimmungen der Mengen unlöslichen Schwefels aus, welche durch plötzliches Abkühlen von verschiedenen Temperaturen aus zu erhalten sind. Er glaubte nämlich, dass die Veränderlichkeit der Grösse des Ausdehnungskoeffizienten mit der Temperatur auf Änderungen in der Menge des unlöslichen Schwefels zurückzuführen wäre. Die gefundenen Prozente waren folgende:

130°	143°	148·6°	159·9°	167·4°	179·4°	213·5°	249·9°	284·9°	440°
0	0	2·54	7·03	14·77	22·60	27·09	26·31	29·31	30·27

Diese Ergebnisse sind in die Handbücher der Chemie nicht aufgenommen worden, während folgende Resultate Berthelots[3]) den Fachgenossen besser bekannt sind:

Temperatur:	130—140°	155°	163°	170°	185°	205°	230°
% unlöslichen Schwefels:	0	0	Spuren	25	29	29	30

Diese Berthelotschen Zahlen sind aber irreführend, indem sie den Eindruck erwecken, als wäre unter 170° fast kein unlöslicher Schwefel, und oberhalb dieser Temperatur eine grosse, ziemlich konstante Menge zu finden. Nach unsern Beobachtungen (siehe Abschnitt 2) entsprechen die Messungen von Moitessier der wirklichen Sachlage viel besser.

3. Je höher die Temperatur, welche der Schwefel erreicht hat, desto tiefer ist im allgemeinen dessen Erstarrungspunkt. Dieses Verhältnis ist von Schaum[4]) untersucht worden. Er nahm an, dass der Erstarrungspunkt von dem gelösten amorphen Schwefel erniedrigt würde, und zwar proportional der Menge des gelösten Körpers. Schaums Versuche reichen indessen nicht aus, um diese Annahme zu beweisen. Er beobachtete nur die Gefrierpunkte, unterliess jedoch die nötige gleichzeitige Bestimmung der Menge des anwesenden amorphen Schwefels. Die strenge Proportionalität der Gefrierpunktserniedrigung mit der Menge

[1]) Zeitschr. f. anorg. Chemie **18**, 365 (1898).

[2]) Mémoires de l'Acad. de Montpellier **6**, 107 (1864). Vgl. Smith, Holmes und Hall, Über amorphen Schwefel. II.

[3]) Ann. Chim. Phys. (3) **49**, 481—482 (1857).

[4]) Lieb. Ann. **308**, 18 (1899).

des gelösten amorphen Schwefels, wie sie das Raoultsche Gesetz fordert, wurde erst später von den Autoren[1]) erwiesen. Angesichts dieses nunmehr festgestellten Verhältnisses führen die Beobachtungen von Schaum zum Schluss, dass, je höher die Erhitzungstemperatur, umso grösser die Menge des unlöslichen Schwefels ist.

Noch eine Tatsache gilt, oder besser galt, bisher für sicher. Es ist offenbar die Meinung vieler Autoren, dass die in der Nähe von 170° plötzlich eintretende Verdickung der Flüssigkeit mit der Bildung der unlöslichen Formart zusammenhänge und der Anwesenheit des letztern zuzuschreiben sei. Berthelot behauptet sogar, dass durch plötzliche Abkühlung bei der Temperatur der grössten Viskosität grössere Ausbeuten an unlöslichem Schwefel erreicht werden als bei irgend einer andern Temperatur, sei dieselbe höher oder tiefer. Wir fanden aber immer unter 170° kleinere und über 170° grössere Mengen, und auch Kastle und Kelley[2]) ist es nicht gelungen, die Beobachtung von Berthelot zu bestätigen. Nachdem wir entdeckt hatten, dass geschmolzener Schwefel, mit wenig gasförmigem Ammoniak behandelt, beim plötzlichen Erkalten keinen unlöslichen Schwefel mehr zu geben vermochte, aber doch noch beim Erhitzen über 170° die gewöhnliche dickflüssige Beschaffenheit annahm, um dieselbe beim Abkühlen unter 170° wieder zu verlieren[3]), war es einige Zeit lang zweifelhaft, ob irgend ein Zusammenhang zwischen Viskosität und Gehalt an unlöslichem Schwefel bestände. Erst die weitern Forschungen, welche in unserer zweiten und in dieser dritten Abhandlung beschrieben sind, haben wieder einen nahen Zusammenhang dieser beiden Phänomene gezeigt.

Die auf diesen Tatsachen aufgebauten Theorien über die Beziehung des löslichen zum unlöslichen Schwefel. Das Zunehmen der Mengen des unlöslichen Schwefels mit der Temperatur im Zusammenhang mit der durch die Gefrierpunktserniedrigung bewiesenen Tatsache, dass der amorphe Schwefel sich im löslichen Schwefel wie ein fremder gelöster Körper verhält, beweist, dass der unlösliche Schwefel durch eine umkehrbare chemische Verwandlung aus dem löslichen gebildet wird; beide sind im geschmolzenen Schwefel im chemischen Gleichgewichte miteinander, und ihr dem Gleichgewichte:

$$S \text{ (flüssig, löslich)} \rightleftarrows S \text{ (flüssig, amorph)}$$

entsprechendes Mengenverhältnis hängt von der Temperatur ab.

---

[1]) Diese Zeitschr. **42**, 469 (1902).
[2]) Amer. Chem. Journ. **32**, 488 (1904).
[3]) Ber. d. d. chem. Ges. **35**, 2993 (1902).

Diese Ansicht vertritt Küster (loc. cit.), Schaum (loc. cit.) und Duhem[1]), letzterer in einer ausschliesslich theoretischen Abhandlung.

Berthelot ist der Hauptverteidiger einer ganz andern Meinung. Unter 170° fand er keinen unlöslichen Schwefel. Oberhalb 170° nach vollständigem Erstarren des Produktes gewann er 30 %. Er glaubte, dass die Versuche bei über 170° liegenden Temperaturen nur deshalb weniger als 100 % ergaben, weil die Abkühlung nicht genügend rasch erfolgt sei. Er bestrebte sich, die Ausbeute zu erhöhen, indem er: 1. einen dünnen Strom oder eine Reihe von Tröpfchen kochenden Schwefels abkühlte, 2. Abschreckung in Äther und andern Flüssigkeiten und 3. unmittelbare Extraktion der plastischen Masse versuchte. Durch Anwendung des ersten Verfahrens allein gewann er 61 %; nahm er zu der ersten noch die zweite Methode hinzu, so erhielt er 71 %; durch Anwendung aller drei Operationen schliesslich fand er 85 % Ausbeute. Aus dem in diesem letzten Falle erhaltenen Material wurden die 85 % nur bei der Extraktion im plastischen Zustand erhalten. Am nächsten Tage gewann er bloss 47 % und nach drei Tagen nur 39 %. Auf diesen Ergebnissen begründete er den Schluss, dass die Umwandlung des löslichen in den unlöslichen Schwefel bei 170° per Saltum stattfindet.

Moitessiers und unsere eigenen Messungen zeigen, dass Berthelot ohne Zweifel im Irrtum war, als er unter 170° keinen unlöslichen Schwefel auffand. Dagegen ist es sehr wohl möglich, dass etwas über 170° so gut wie 100 % desselben vorhanden sind. Aus dem Inhalt des nächstfolgenden Paragraphen wird aber ersichtlich werden, dass die von Berthelot gebrauchte Versuchsmethode überhaupt nicht geeignet ist, bestimmten Aufschluss über diesen Punkt zu geben.

Über plastischen und hart gewordenen amorphen Schwefel und die Gründe, welche die Messungen auf die Mengen des letztern beschränken. Beim raschen Abkühlen des kochenden Schwefels wird eine durchsichtige, gelbe, homogene, vollständig plastische Substanz erhalten. Sie mag eine Lösung von löslichem und amorphem Schwefel in einem bestimmten Mengenverhältnis darstellen. Aber es ist offenbar unmöglich, dieses Mengenverhältnis zu bestimmen, denn die Eigenschaften des löslichen, bzw. unlöslichen Schwefels im plastischen Zustand sind nicht einzeln der Beobachtung zugänglich. Jener ist überhaupt nicht im weichen Zustand zu erhalten, und ob wir diesen je allein vor uns haben, ist eben eine der Fragen, deren Beantwortung von dieser Untersuchung abhing.

---

[1]) Diese Zeitschr. **23**, 193 (1897).

Nachdem die weiche Masse einmal undurchsichtig und hart geworden ist, lässt sich die Menge des darin enthaltenen unlöslichen Schwefels durch Extraktion leicht bestimmen. Ist dieser Zustand erreicht, so schreitet die weitere Umwandlung von unlöslichen in löslichen Schwefel ausserordentlich langsam fort, und selbst im Laufe mehrerer Monate findet bei Zimmertemperatur nur ein geringer Verlust an ersterm statt[1]).

Gegen die Methode von Berthelot, die weichen Fäden und Perlen schlechtweg der Extraktion zu unterwerfen, lassen sich verschiedene Einwände anführen: 1. Der amorphe Schwefel muss sich, da er bei Zimmertemperatur die weniger beständige Form ist, im weichen sowie im harten Zustand bei genügendem Zuwarten schliesslich reichlicher als der kristalline Schwefel lösen[2]). Im weichen Zustand muss er sich auch schneller lösen als im harten. In der Tat löst sich der weiche Schwefel ziemlich leicht in Schwefelkohlenstoff und lässt sich grösstenteils wieder durch Verdunsten gewinnen. 2. Der weiche Schwefel bildet beim Extrahieren eine Emulsion mit dem Lösungsmittel und rinnt in winzigen Tröpfchen reichlich durch die Wände der Extraktionshülse. 3. Der lösliche Schwefel müsste, wenn derselbe überhaupt anwesend wäre, von dem anhaftenden weichen Schwefel umhüllt werden und in beträchtlicher Menge dem Prozess der Lösung entgehen. Die Versuchsmethode von Berthelot ist somit absolut ungeeignet zur Bestimmung der Menge des amorphen Schwefels im weichen Zustande.

Wenn die durchsichtige weiche Masse dagegen dem allmählichen Erhärten überlassen wird, so müssen in demselben zwei verschiedene Umwandlungen gleichzeitig vorgehen. Ein Teil des Materials geht allerdings in sogenannten festen amorphen Schwefel über. Es muss sich aber

---

[1]) Deville, Ann. Chim. Phys. (3) **47**, 94. — Smith und Holmes, Diese Zeitschr. **42**, 473 (1903).

[2]) Der erhärtete amorphe Schwefel ist zweifelsohne löslicher als der kristalline, steht aber weit hinter diesem zurück in der Geschwindigkeit, mit welcher er einen Zustand des Gleichgewichts mit der Lösung erreicht (siehe Ostwald, Lehrbuch der allgem. Chemie II, 2, 460; Schaum, Lieb. Ann **308**, 28). Von einigen Autoren wird der plastische Zustand für eine besondere lösliche Art des amorphen Schwefels angesehen (siehe z. B. Magnus, Pogg. Ann. **94**, 308 (1854) und Deville, Ann. Chim. Phys. (3) **47**, 94). In weichem Zustand löst sich der amorphe Schwefel unzweifelhaft schneller auf, es liegt aber kein Beweis vor, dass am Ende eine grössere Menge in Lösung geht.

Nach einer noch nicht beendeten Untersuchung von Herrn R. H. Brownlee ist mittels chemischer Umwandlungen niedergeschlagener „löslicher amorpher Schwefel" einfach fein verteilter kristallinischer, rhombischer Schwefel.

ein unbestimmbarer Anteil desselben auch in die lösliche kristallinische Varietät umwandeln. Die Extraktion der erhärteten Masse gibt allerdings ziemlich genaue Auskunft über die relativen Mengen der beiden Endprodukte, ergibt aber nur einen Minimumwert für die vor dem Beginn des Erhärtungsprozesses anwesende Menge unlöslichen Schwefels[1]).

Mit Ausnahme einiger Vorversuche sind unsere Messungen sämtlich mit dem Endprodukt des Erhärtungsprozesses gemacht worden und machen keinen Anspruch darauf, die Menge des unlöslichen Schwefels anzugeben, welche vor oder gleich nach der Abkühlung zugegen waren. Die Ergebnisse werden deshalb nur benutzt, um den Einfluss zu vergleichen, den verschiedene Behandlungsweise und verschiedene Zusätze üben, die vor der Abkühlung benutzt werden. Nach dem Erhärten von gewöhnlichem Schwefel, der auf 448° erhitzt und plötzlich in Eis abgekühlt wurde, erhielten wir z. B. 34% unlöslichen Schwefel. Wenn dagegen vor dem Eintauchen in Eiswasser einige Blasen Ammoniak durch den Schwefel geleitet wurden, ergab sich nach dem Erhärten der in allen andern Beziehungen gleich behandelten Masse überhaupt gar

---

[1]) Es ist neuerdings von Kastle und Kelley (Amer. Chem. Journ. **32**. 484. 1904) eine Arbeit über die Zusammenziehung, welche das Erhärten des weichen Schwefels begleitet, veröffentlicht worden. Diese Autoren scheinen die Annahme gemacht zu haben, dass die Beobachtung dieser Verhältnisse Schlüsse über die Geschwindigkeit der Umwandlung von weichem in kristallinischem Schwefel ziehen lässt. So berechnen sie z. B. einen Versuch (Nr. 3, Seite 487) unter der Annahme, dass eine vollständige Umsetzung von 100% weichen Schwefels in 100% festen kristallinischen Schwefels bei Zimmertemperatur innerhalb vierundzwanzig Stunden eintritt. Nach den Ergebnissen unserer ähnlich ausgeführten Versuche dürften aber wahrscheinlich mindestens 30% unlöslichen Schwefels noch vorhanden gewesen sein. Die Volumenänderung bei der Umwandlung von weichem Schwefel mit dem spezifischen Gewicht 1·95 in erhärteten amorphen Schwefel mit dem spezifischen Gewicht 2·05 ist wesentlich dieselbe wie die bei der Umwandlung in rhombischen Schwefel mit dem spezifischen Gewicht 2·06—2·07. In einem Briefe wird von Prof. Kastle besonderes Gewicht auf eine auch in der Abhandlung betonte Meinung gelegt, nämlich die, dass der weiche Schwefel aus mehrern molekular verschiedenen, aber sämtlich amorphen Schwefelarten bestehe. Er meint, dass eine oder mehrere derselben beim Erhärten unlöslichen Schwefel geben; die andern aber vollständig in den kristallinischen Zustand übergehen. Seine Versuche waren also darauf gerichtet, das Schicksal der letztern allein zu verfolgen, von dem Gesichtspunkte geleitet, dass die Volumenänderung ausschliesslich von der Verwandlung dieses Anteils der Masse herstammte. Den Autoren sind aber keine Tatsachen bekannt, welche unbedingt zur Annahme mehrerer amorpher Schwefelarten führen. Es scheint ihnen auch die Annahme nichts weniger als wahrscheinlich, dass das Erhärten des angenommenen unkristallisierbaren Bestandteils von keiner Volumenänderung begleitet ist.

kein unlöslicher Schwefel. Anderseits erhielten wir durch Destillation und Löschen des brennenden Stroms in Eis ebenfalls nach dem Erhärten und sonst gleicher Behandlung 51%. Es folgt hieraus, dass die Verhältnisse bei dieser Destillation den weichen Schwefel in einen solchen Zustand brachten, dass während der spätern Erhärtung ein kleinerer Anteil in die kristallinische Form überging. Als ferner 2% Jod vor der Abkühlung zugegeben wurden, fanden sich in der erhärteten Masse 63% unlöslichen Schwefels vor. Dies war die höchste Ausbeute, die wir zu erhalten vermochten, nachdem die Umwandlungen sich vollzogen hatten, welche das plötzliche Sinkenlassen der Temperatur und das Erhärten begleiten, und das System zur Ruhe gekommen war. Grundsätzlich wurde in allen Fällen, des Vergleiches wegen, das Produkt nach dem Unterkühlungsprozess in genau derselben Weise behandelt.

Unlöslicher Schwefel nach der Ausfällungsmethode. Wir fanden, dass 100% unlöslicher Schwefel nur nach einem ganz andern Verfahren zu erhalten sind, nämlich durch Niederschlagen des Schwefels aus Natriumthiosulfat mittels sehr konzentrierter Salzsäure. Die Natriumthiosulfatlösung wurde der Säure zugegeben, so dass diese beständig, vom Anfang an, in einem grossen Überschuss zugegen war. Die Ausfällungsversuche sind von Herrn R. H. Brownlee unter Leitung des einen von uns ausgeführt worden und bilden einen Teil einer noch nicht beendeten Untersuchung. Dieselben finden schon hier Erwähnung, um zu zeigen, dass der weiche Schwefel — der frisch ausgefällte Schwefel besteht nämlich immer aus flüssigen Tröpfchen — vollkommen amorph erhärtet, wenn er genügend fein verteilt in inniger Berührung mit einer starken Säure steht, ohne dass die geringste Menge der löslichen Form entstände. Ein ähnlicher Zustand feiner Verteilung ist offenbar bei der Abkühlung der kochenden Flüssigkeit nicht erreichbar. Nachdem wir uns auf diese Weise überzeugt hatten, dass die zur Erhaltung 100%igen unlöslichen Schwefels nötigen Vorbedingungen durch Unterkühlungsprozesse nicht verwirklicht werden konnten, gaben wir das Bestreben, grössere Ausbeuten zu erzielen, auf.

Der Gesichtspunkt, von welchem die Ergebnisse der beschriebenen Versuche zu deuten sind. Wir erörtern erst später die verschiedenen Hypothesen, die zur Erklärung der Ergebnisse dieser Untersuchung der Überkaltungserscheinungen bei geschmolzenem Schwefel benutzt werden können, soweit sie Besprechung verdienen. Weil aber die Resultate unmöglich klar dargestellt werden können, ohne dass ein bestimmter theoretischer Standpunkt eingenommen wird, so soll unsere Endauffassung schon im experimentellen Teil schlechtweg benutzt wer-

den. Dieselbe ergibt sich aus der Gesamtheit unserer Beobachtungen, natürlich auch unter Mitberücksichtigung der in der vorhergehenden Abhandlung[1]) (Nr. II der Reihe) beschriebenen Resultate und ist kurz folgende.

Es bestehen zwei flüssige Formarten des Schwefels, welche teilweise, aber nur teilweise mischbar sind. Dieselben sind 1. die hellgelbe, leicht bewegliche Flüssigkeit, welche zwischen dem Schmelzpunkt des rhombischen Schwefels 114·5 und 160°, und 2. die braune, dickflüssige Form, welche über 160° die stabile Form bildet. Diese beiden Formarten werden von uns mit S_λ, resp. S_μ bezeichnet. Die zweite (S_μ) entsteht in kleiner Menge, sobald der Schwefel schmilzt, und nimmt bei steigender Temperatur beständig zu. Die Mengenverhältnisse werden durch die umkehrbare Reaktion $S_\lambda \rightleftarrows S_\mu$ bedingt. Bei 160° hat man daher statt reinem S_λ eine gesättigte Lösung von S_μ in S_λ, deren Gehalt bei dieser Temperatur wahrscheinlich 12% nicht übersteigt. Wenn die Temperatur diesen Punkt überschreitet, tritt Übersättigung an S_μ ein, und eine neue Phase erscheint, welche aus der Formart S_μ besteht, die eine gewisse Menge S_λ gelöst enthält. Der Phasenregel zufolge kann eine einzige Substanz in drei Phasen (zwei flüssigen und einer gasförmigen) nur bei einer bestimmten Temperatur, dem Übergangspunkt (160°), existieren. Es findet sich daher über 160° nur S_μ vor, dessen Gehalt an gelöstem S_λ mit steigender Temperatur fortwährend abnimmt. Rasches Erhitzen, sowie die An- oder Abwesenheit gewisser fremder Stoffe bedingen Verzüge des Übergangs von S_λ in S_μ und veranlassen hierdurch die bekannten Unterschiede in den Temperaturen des plötzlichen Dickflüssigwerdens. Umgekehrt wird durch rasches Abkühlen, besonders bei Gegenwart gewisser Fremdstoffe, der Übergang von S_μ in S_λ verzögert und so die Umwandlung in S_λ begrenzt oder sogar vollständig aufgehoben. Unter günstigen Bedingungen kann eine beträchtliche Menge S_μ den Temperaturabfall überleben und die Zimmertemperatur erreichen. Die unterkühlte Masse ist dann mehr oder weniger weich und verwandelt sich nach und nach zum Teil in lösliche und zum Teil in die sogenannte feste, schwerlösliche Form. Letztere stellt amorphen Schwefel dar. Wie alle amorphen festen Körper ist diese Formart ein Unterkühlungszustand einer Flüssigkeit und zwar im vorliegenden Falle ein Unterkühlungszustand der von uns S_μ genannten Flüssigkeit. Der Teil, dem es gelungen ist, in den Zustand S_λ überzugehen, bildet beim Festwerden den zerbrechlichen, kristallinischen, löslichen Schwefel.

[1]) Diese Zeitschr. **52**, 602 (1905).

1. Die Versuchsmethoden.

Der Schwefel wurde durch Umkristallisation aus reinem Schwefelkohlenstoff gereinigt, und zwar derart, dass ein feines Kristallmehl erhalten wurde. Das durch Pressen von der Mutterlauge befreite und bei mässiger Hitze getrocknete Produkt wurde in einer lose verschlossenen Flasche aufbewahrt. Bei Versuchen derselben Reihe wurden nur Proben aus demelben Vorrat gebraucht. Das Erhitzen auf bestimmte Temperaturen wurde in offenen Röhren vorgenommen. Wenn nicht anders beschrieben, wurde jedes Rohr mit 25 g beschickt. Bei niedrigern Temperaturen wurde ein grosses mit Glycerin gefülltes Bad gebraucht, bei höhern ein Paraffinbad, bei 310° Diphenylamindampf und bei 448° Schwefeldampf. Die Unterkühlung wurde durch rasches Ausgiessen des Schwefels auf zerkleinertes Eis, bzw. Zerbrechen des Rohres in Eis erzielt. Bei andern Kühlungsmethoden waren die Ausbeuten nicht grösser, sondern oft kleiner und immer weniger regelmässig. Aus den Gefrierpunktsversuchen[1]) erkannten wir, dass, wenn eine Temperatur von 115° einmal erreicht ist, der Rückgang des gelösten amorphen Schwefels in löslichen Schwefel verhältnismässig langsam vor sich geht. Indem wir den Schwefel hinderten, grössere Klumpen zu bilden, erzielten wir, dass nur wenige Sekunden verliefen, bis diese eine Rückbildung von S_μ zu S_λ hemmende Temperatur erreicht wurde. Bei kleinern Gehalten an amorphem Schwefel war das Produkt innerhalb weniger Stunden hart, und die durch Extraktion erhaltenen Mengen unlöslichen Schwefels entsprachen sehr genau dem vor der Abkühlung in der Flüssigkeit vorhandenen. Gefrierpunktsversuche, bei welchen Mengen bis zu 5·5 % amorphen Schwefels anwesend waren, zeigen, dass bis zu dieser Grenze quantitative Resultate erhalten wurden. Bei Benutzung höherer Temperaturen dagegen zeigte die unterkühlte Masse oft die bekannte weiche Beschaffenheit. In solchen Fällen dauerte der Erhärtungsprozess zwei oder mehr Tage, und obschon im Endprodukt 30 bis 60 % unlöslichen Schwefels gefunden wurde, muss die Menge S_μ im plastischen Material, und folglich erst recht in der noch nicht gekühlten Flüssigkeit, viel grösser gewesen sein (siehe den vorausgehenden Paragraphen). Diese Ungewissheit, sowie die weitere Tatsache, dass es in diesen Fällen länger dauerte, ehe 115° erreicht wurden und damit also die Gefahr einer Rückbildung in die lösliche Form vorüber war, bedingen Vorsicht bei der Deutung der Versuchsdaten, die durch Unterkühlung bei höhern Temperaturen erhalten wurden. Dieselben werden daher ausschliesslich

[1]) Diese Zeitschr. **42**, 472 (1903).

zum Vergleiche der Einflüsse anderer Variablen als der Temperatur selbst benutzt.

Wenn nicht anders angegeben, wurde die plötzlich gekühlte Masse nach dem Erhärten gepulvert und durch ein feines Sieb getrieben; so wurden Extraktionsproben im gleichmässigen physikalischen Zustand erhalten. Als Lösungsmittel diente immer Schwefelkohlenstoff. Vergleichbare Resultate wurden dadurch erreicht, dass wir gleiche Gewichte (10 g) des gleich fein verriebenen Produkts anwandten und aus demselben den löslichen Schwefel durch gleichviele Füllungen (fünf) eines Soxhletschen Apparates entfernten. Es wurden bei jedem Versuche zwei Proben ausgezogen. Für die mitgelöste Menge amorphen Schwefels wurde die früher[1]) beschriebene Korrektur angebracht.

2. Ergebnisse der Unterkühlung von gewöhnlichem Schwefel, d. h. von Schwefel, der durch die Einwirkung der Luft Spuren von Schwefeldioxyd oder Schwefelsäure aufgenommen hat.

Jedes der unten angegebenen Resultate ist das Mittel von drei bis vier Versuchen. Vorversuche hatten gelehrt, dass zur Erreichung des grössten Gehaltes an unlöslichem Schwefel bei den niedrigern Temperaturen dreistündiges Erhitzen nötig war. Die einzelnen Beobachtungen stimmten oft miteinander sehr schlecht überein, indem die höchsten und die niedrigsten Werte um ein volles halbes Prozent an unlöslichem Schwefel differierten. Besondere Unregelmässigkeit zeigen die Beobachtungen bei 448°, denn die einzelnen Versuchsergebnisse waren in Prozenten 31·8, 36·6, 36·1, 31·8[2]). Bei Benutzung des gewöhnlichen Schwefels war diese schlechte Übereinstimmung weder durch Rühren, noch durch eine andere Änderung der Behandlungsweise zu beseitigen. Besondere Versuche zeigten, dass zwei Proben Schwefel, die aus demselben Vorrat stammten, nebeneinander in demselben Bad erhitzt und gleichzeitig und in der gleichen Weise unterkühlt wurden, dennoch manchmal Mengen amorphen Schwefels ergaben, welche um 0·5% voneinander abwichen. Dieselbe Versuchsmethode ergab gut vergleichbare Resultate in andern Serien, z. B. bei Anwesenheit von Jod (siehe Abschnitt 4.). Die Ergebnisse, welche in der Fig. 1 (Abschnitt 4.) graphisch dargestellt sind, waren folgende:

---

[1]) Vgl. Diese Zeitschr. **42**, 474 (1903), wo auch die Prüfung dieser Methode auf ihre Genauigkeit hin beschrieben wird.

[2]) In genauer Übereinstimmung mit dem Mittel unserer Resultate gibt Deville (Compt. rend. **26**, 117) 34% an.

Temperatur:										
130°	140°	150°	160°	170°	180°	200°	220°	240°	310°	448°
% unlöslichen Schwefels:										
4·2	5·6	6·7	11·0	18·7	22·5	27·0	29·4	33·0	32·6	34·1

Bei den vorstehend berichteten Versuchen wurde der Schwefel kalt in das Heizbad gebracht. Wir hofften Werte zu erhalten, die dem Gleichgewichtszustand sicherer entsprachen, indem wir den Schwefel zuerst einige Zeit auf eine um 20° höhere Temperatur erhitzten, damit ein Überschuss des amorphen Schwefels entstand, und ihn erst dann in das Heizbad tauchten. Eine neue so ausgeführte Versuchsreihe ergab bei 150° Resultate, die gut mit denen der ersten Reihe übereinstimmten; mit kaltem Schwefel erhielten wir 6·7 % und mit solchem, der vorher zwei Stunden auf 162° erhitzt worden war, 6·8 %. Bei 170° aber gab der Schwefel, der zwei Stunden bei 200° verweilt hatte, 17·4 %, während kalter Schwefel 18·9 % aufwies. Bei andern Temperaturen stimmten die Versuchsergebnisse ebenso mangelhaft überein.

Die obigen Resultate geben zwar nur eine ungefähre Vorstellung davon, wieviel unlöslicher Schwefel bei verschiedenen Temperaturen erhalten werden kann, doch gestatten die Werte bei Temperaturen unterhalb des Umwandlungspunktes (160°), wo Übersättigung an S_μ eintritt, eine ziemlich genaue Einsicht in die Mengenverhältnisse des in S_λ gelösten S_μ[1]). Dieselben entkräften glatt die Ansicht Berthelots, dass unterhalb 170° sich so gut wie kein amorpher Schwefel vorfindet, während dicht oberhalb 170° die ganze Masse sich in amorphen Schwefel verwandelt haben soll, dessen Menge dann angeblich bis zum Siedepunkt bei 448° konstant bleibt. Die mangelhafte Übereinstimmung mit den in der Einleitung wiedergegebenen Resultaten Moitessiers rührt wahrscheinlich daher, dass die Ausbeuten von der Natur und Menge der spurenweise anwesenden Verunreinigungen, welche in verschiedenen Proben verschieden sein müssen, abhängt, zum Teil auch wohl daher, dass Moitessier sehr kleine Mengen der Extraktion unterwarf.

[1]) Von Schaum (Lieb. Ann. **308**, 23) rührt der Gedanke her, man könne, auf Messungen der bei verschiedenen Temperaturen anwesenden Mengen amorphen Schwefels die van't Hoffsche Formel anwenden:

$$\frac{d \ln k}{dT} = -\frac{q}{RT^2}$$

um die Bildungswärme amorphen Schwefels zu berechnen. Da aber diese Formel auf der Anwendung der Avogadroschen Hypothese auf Gase oder verdünnte Lösungen beruht, so sind kaum brauchbare Resultate bei einem System zu erwarten, welches nur die beiden am Gleichgewicht $S_\lambda \rightleftarrows S_\mu$ beteiligten flüssigen Bestandteile, aber kein Lösungsmittel enthält. In der Tat führt die Rechnung zu keinem brauchbaren Ergebnis.

3. Amorpher Schwefel lässt sich nicht durch Unterkühlen erhalten, wenn das Schwefeldioxyd, bzw. die Schwefelsäure entfernt wird.

Die ersten Versuchsreihen, welche dem Zusammenhange von Erhitzungsdauer und Ausbeute an unlöslichem Schwefel gewidmet worden waren, hatten trotz mancher Unregelmässigkeit der Zahlen doch, insbesondere bei höhern Temperaturen, das deutliche Bild einer Ausbeuteabnahme in den am längsten erhitzten Rohren ergeben. Diese Erscheinung wurde einer Einwirkung der Luft zugeschrieben und ihre Erforschung einer spätern Untersuchung vorbehalten.

Später wurde wahrgenommen, dass frisch umkristallisierter Schwefel ungewöhnlich geringe Ausbeuten ergab, weshalb von dessen Anwendung in den oben beschriebenen Versuchen abgesehen wurde.

Als die erwähnte Auffassung geprüft wurde, indem wir Luft durch den auf 448° erhitzten Schwefel leiteten, ergab sich normale Ausbeute an unlöslichem Schwefel, die von der Dauer des Luftstroms unabhängig war. Dagegen verminderte sich die Ausbeute bis unter 5%, wenn die Luft im Rohr durch Kohlendioxyd verdrängt wurde; die gleiche Wirkung trat ein, wenn CO_2 durch geschmolzenen Schwefel strich. Alle diese Tatsachen lassen es wahrscheinlich erscheinen, dass Schwefeldioxyd oder durch langsame Oxydation gebildete Schwefelsäure irgendwie das ganze Phänomen der Bildung amorphen Schwefels bedingten, und dass die Beseitigung dieser Verunreinigungen mittels Kohlensäure, Umkristallisation usw. die Bildung unlöslichen Schwefels vollkommen aufhoben. Die folgenden Paragraphen geben eine Auswahl der Versuche, welche diesen Schluss bestätigen und erweitern.

Über die Anwesenheit von Schwefelsäure im Schwefel. Wenn Schwefel, welcher an der Luft gelegen hat, mit Wasser gewaschen wird, so lässt sich leicht Schwefelsäure im Filtrat nachweisen. Diese Tatsache ist allen Chemikern bekannt und wurde durch den Versuch bei den Schwefelproben bestätigt, die wir in diesen Experimenten anwandten. Die Mengen schwanken nach Leonard[1]) von 0·0025 bis 0·02%. Beim Erhitzen des Schwefels treten Gasblasen auf, die nach Frankenheim[2]) beim Abkühlen wieder verschwinden. Malus hält dies Gas für Schwefeldioxyd.

[1]) Vgl. Norman Leonard, Analyst **26**, 319 (1901).

[2]) Journ. f. prakt. Chemie **16**, 12 (1839). — Malus, Ann. Chim. Phys. (7) **24**, 574 (1901) beobachtete ein bedeutendes Gasvolumen und stellte fest, dass nach dem Entweichen der Gasblasen und Erstarren des Schwefels abermaliges Erhitzen eine gleiche Menge frischen Gases erzeugte. Dies wurde fünfundvierzigmal mit der gleichen Probe wiederholt. Zweifellos hielt dieser Forscher die Luft, welche nach der

Um den Maximalgehalt des amorphen Schwefels an Schwefeldioxyd zu bestimmen, führten wir einen rohen quantitativen Versuch aus. Reiner amorpher Schwefel wurde hierzu verwendet. Wir leiteten sorgfältig getrocknete, durch Überleiten über erhitztes Kupfer von Sauerstoff befreite Kohlensäure bei 150—160° durch den Schwefel. Nach dem Austreten wurde das Gas durch einen Liebigschen Absorptionsapparat geleitet, der Bromwasser enthielt, um alle reduzierenden Gase zu absorbieren. Stopfen von Glaswolle wurden verwendet, um alle Teilchen freien Schwefels zurückzuhalten, welche mit dem Gas hinübergerissen wurden. Wir bestimmten die Schwefelsäure im Liebigschen Apparat. Es zeigte sich, dass bei Verwendung von 62·5 g amorphen Schwefels 0·07 g Schwefeldioxyd gebildet worden waren. Da zweifellos etwas Schwefel durch das Kohlendioxyd oxydiert wurde, so ist sicherlich auch dieser geringe Betrag grösser als die tatsächlich im Ausgangsprodukt anwesende Menge Schwefeldioxyd.

Die Produkte der Unterkühlung beim Entfernen des Schwefeldioxyds durch längeres Erhitzen, Erhitzen im Vakuum, Umkristallisieren und Waschen. Der Gehalt an amorphem Schwefel nach verschiedenen Arten der Behandlung war der folgende:

	Acht Stunden erhitzt	$1^1/_2$ Stunden erhitzt
Bei 448°, offenes Rohr	2·6	34·0
Bei 220°, offenes Rohr	25·6	29·5
Bei 220°, 12—15 mm Druck	11·9	.
Bei 200°, offenes Rohr	25·8	27·0
Bei 180°, offenes Rohr	20·0	22·5

Längeres Erhitzen im offenen Rohr auf Temperaturen unter 180° übte keinen sicher feststellbaren Einfluss aus.

Schwefel, der als feines Kristallmehl aus einer Lösung in Schwefelkohlenstoff erhalten und zwei Stunden im Dampfbad ohne besondere Vorsichtsmassregeln bezüglich des Luftabschlusses getrocknet worden war, gab, wenn unmittelbar hierauf im offenen Rohr auf 448° erhitzt, nur 10·1% amorphen Schwefels. Wurden besondere Vorsichtsmassregeln gebraucht, um die Luft fernzuhalten, so sank die Ausbeute an unlöslichem Schwefel unter 1%.

Umkristallisierter Schwefel, welcher wochenlang an der Luft gelegen hatte, wurde fein gepulvert und wiederholt mit gekochtem Wasser gewaschen, um Oxydationsprodukte zu entfernen; hierauf wurde er mit Alkohol und Äther behandelt und 30 Minuten im Dampfbad getrocknet;

durch die Kristallisation hervorgerufenen Volumenverminderung eindringt und im Schwefel beim Schmelzen festgehalten wird, für frischgebildetes Gas.

Luft konnte während dieser Operationen frei zutreten. Nach $1^1/_2$stündigem Erhitzen auf 448° im offenen Rohr ergab er nur 11·3% unlöslichen Schwefel.

In allen diesen Fällen war der Schwefel wie immer braun und dickflüssig oberhalb, gelb und dünnflüssig unterhalb 100°.

Malus' Arbeiten über die Dickflüssigkeit des Schwefels. In einer während des Fortganges dieser Versuche im Dezember 1901 veröffentlichten Abhandlung[1]) beschreibt Malus eine systematische ausgedehnte Versuchsreihe und zeigt, dass Bildung des dickflüssigen Schwefels durch rasche Kühlung des erhitzten Elements auf 100 oder 15° von der Anwesenheit von Schwefeldioxyd abhängt, und dass bei Abwesenheit des Dioxyds das abgekühlte Produkt noch bei 100° eine bewegliche Flüssigkeit und im festen Zustand einen spröden Körper darstellt. Uns interessieren hauptsächlich die folgenden Ergebnisse von Malus' Abhandlung:

Ein enges mit Schwefel gefülltes Rohr, das nach viertelstündigem Erhitzen auf 357° plötzlich in ein Bad von 100° getaucht wurde, zeigte folgende Eigenschaften: 1. rötlichgelbe Färbung, 2. stark eingebuchtete Oberfläche, 3. Dickflüssigkeit, 4. eine Kristallisationsgeschwindigkeit von zwei Minuten für den ersten Zentimeter beim Einimpfen mit einem monoklinen Kristall, 5. Bildung eines weichen festen Körpers beim plötzlichen Abkühlen auf 15°. Malus nannte diese flüssige Form des Schwefels S_1. Wiedererhitzen bei irgend einer Stufe gibt wieder S_1.

Schwefel, der nach dreistündigem Erhitzen auf 357° plötzlich in ein Bad von 100° getaucht wurde, zeigt: 1. blassgelbe Farbe, 2. keine eingebuchtete Oberfläche, 3. leichte Beweglichkeit, mit Ausnahme einer oberflächlichen 7—8 mm dicken viskosen Schicht (nach zehnstündigem Erhitzen auf 357° war oft sogar die Oberfläche vollständig beweglich), 4. eine Kristallisationsgeschwindigkeit von $5^1/_4$ Sekunden für den ersten Zentimeter monoklinen Schwefel, 5. Bildung eines spröden Körpers beim plötzlichen Abkühlen auf 15°, gleichgültig ob dasselbe von 357° oder von 100° aus erfolgte. Malus nennt diese Flüssigkeit S_2. Wiedererhitzen bei irgend einer Stufe liefert wieder S_2 und nicht S_1.

Schwefel, der langsam auf 100° abgekühlt wurde, nachdem er 10—15 Minuten bei 357° erhalten worden war, gleicht S_2 in allen Beziehungen, gibt jedoch beim Wiedererhitzen S_1. Malus nannte diesen Schwefel S_2'.

Bei einer Temperatur von 310 statt 357° ist sogar nach zwölfstündigem Erhitzen der Übergang in S_2 nicht immer vollständig.

[1]) Ann. Chim. Phys. (7) **24**, 491—571.

Bei 185° genügt 105stündiges Erhitzen nicht vollständig, um die Kristallisationsgeschwindigkeit auf die des S_2 zu bringen.

Bei 357° bedingt Einleitung von Kohlendioxyd für 10—22 Minuten oder sogar die Einführung von Glasstäben für fünf Minuten vollkommene Umwandlung in S_2. Diese Wirkung erklärt Malus mit der Annahme, dass durch diese Agenzien Gasblasen fortgeschafft werden, deren Zurückbleiben dickflüssigen Schwefel ergebe. Bei 310° sind bei Anwendung von Glasstäben 40 Minuten zur Bildung von S_2 erforderlich; bei 185° 160 Stunden. Schwefeldioxyd erzeugt keinen S_2, sondern verwandelt beim Durchleiten S_2 in S_1.

Malus erwähnt in seiner Abhandlung nirgends den amorphen Schwefel, dessen Gegenwart nach dem Gesamtergebnis unserer Versuche die Ursache der Dickflüssigkeit ist. Demgemäss fehlt auch in Malus' Arbeit jeder Hinweis auf eine solche Deutung der Versuche. Aber das Erscheinen von Malus' Abhandlung während der Fortführung unserer eigenen Versuche brachte uns eine willkommene Bestätigung eigner Beobachtungen, deren Zuverlässigkeit wir manchmal zu misstrauen geneigt waren.

Da die Gegenwart unseres S_μ zweifellos die Dickflüssigkeit des rasch auf 100 oder 15° abgekühlten Schwefels bedingt, so lässt sich aus Malus' Abhandlung schliessen, dass dreistündiges Erhitzen die Unterkühlungsfähigkeit von S_μ aufhebt. Bei 310° sind zwölf Stunden, bei 185° 105 Stunden kaum für diesen Zweck genügend. In jedem Fall bedingt das allmähliche Entweichen des Schwefeldioxyds an der Oberfläche das Eintreten der Umwandlung. Dieselbe wird durch einen Kohlensäurestrom oder durch die Gegenwart von Glasstäben erleichtert, indem hierbei die Gasentwicklung angeregt wird. Nur wenn Schwefeldioxyd wieder zugeführt wurde, war der Schwefel imstande, ein dickflüssiges Produkt zu geben, das amorphen Schwefel enthielt.

Die Produkte der Unterkühlung beim Entfernen, bzw. Zerstören des Schwefeldioxyds mittels gewisser Gase und Alkalien. Wie bereits erwähnt, beträgt die normale Ausbeute an amorphem Schwefel nach anderthalbstündigem Erhitzen auf 448° 34%. In den folgenden Versuchen wurden, soweit nicht anderweitig vermerkt, die Versuche bei der gleichen Temperatur und denselben Zeiten ausgeführt.

Kohlendioxyd. Gewaschenes Kohlendioxyd wurde auf, jedoch nicht unter die Oberfläche des Schwefels geleitet. Die Ausbeute betrug nur 4·5% und veränderte sich nicht, wenn das Gas tatsächlich durch den Schwefel strich. In allen Versuchen hatten sich sehr ge-

ringe Mengen eines schwarzen Stoffs im Ableitungsrohr abgesetzt. Derselbe bestand wahrscheinlich aus Kohlenstoff, welcher sich durch die reduzierende Wirkung des heissen Schwefels gebildet hatte. Es ist also bei der Anwendung dieses Gases die Gegenwart von Schwefeldioxyd nicht vollständig ausgeschlossen.

Stickstoff. Wenn trockener Stickstoff, der über erhitztes Kupferoxyd geleitet worden war, durch den Schwefel strich, betrug die Ausbeute nur 4·7 %.

Ammoniak. Nach anderthalbstündigem Durchleiten von trockenem Ammoniak durch Schwefel bei 448° fand sich gar kein amorpher Schwefel im Produkt. Hier handelte es sich zweifellos um einen teilweise chemischen Vorgang, da Ammoniak mit Schwefeldioxyd reagiert. Das Produkt hatte einen leichten Schwefelammoniumgeruch.

Schwefelwasserstoff. Bei analoger Behandlung mit Schwefelwasserstoff ergaben sich 0·85 %. Auch hier ist eine Reaktion möglich.

Schwefeldampf. Da es sich bei der Wirkung dieser Gase hauptsächlich um mechanische Vorgänge zu handeln schien, wurde die Wirkung von Schwefeldampf untersucht. In einer offenen Röhre wurde Schwefel kräftig zwei Stunden lang gekocht, und es fanden sich nach der Extraktion nur 13·2 % unlöslichen Schwefels vor. Schwefeldampf ist also weniger wirksam als Kohlendioxyd oder Stickstoff.

Alkalien. Etwas gepulvertes Kaliumhydroxyd, das dem Schwefel bei 448° zugesetzt wurde, verhinderte die Bildung von unlöslichem Schwefel vollkommen. Bekanntlich verliert Schwefel, der etwas von der amorphen Form enthält, einen grossen Teil der letztern, wenn er in alkalischer Lösung aufbewahrt wird[1]). Wir fanden, dass feingepulverter Schwefel mit einem ursprünglichen Gehalt von 54·7 % unlöslichen Schwefels nach mehrtägigem Stehen in einer 5%igen Sodalösung nur noch 8·1 % enthielt.

Temperaturen unter 448°. Bei Temperaturen unter 448° war die Wirkung anderthalbstündigen Durchleitens von Gasen folgende:

Temperatur	Gas	Unlöslicher Schwefel	
		% gefunden	Normale Ausbeute bei derselben Temperatur
310°	Kohlendioxyd	6·2	32·5
240°	„	29·1	33
160°	„	11·8	11·0
140°	Ammoniak	0	5·5

[1]) Berthelot, Compt. rend. **44**, 318—378.

Offenbar haben rein mechanische Mittel keine bemerkbare Einwirkung unter 180°, aber chemisch reaktive Substanzen können bei irgend einer Temperatur die Fähigkeit aufheben, unlöslichen Schwefel zu bilden.

Luft bei 448°. Wenn ungetrocknete Luft zwei Stunden lang durch den Schwefel geleitet wurde, so ergaben sich 34·5 % unlöslichen Schwefels. Bei trockener Luft ergaben sich nach 8½ Stunden 30·8 %. Diese Resultate weichen von denen, die ohne Luftdurchleiten erhalten wurden, keineswegs ab, zeigen aber, dass längeres Erhitzen bei Gegenwart von Luft das Verschwinden des unlöslichen Schwefels nicht herbeiführt.

Wiederherstellung des Vermögens, unlöslichen Schwefel zu bilden durch Stehenlassen an der Luft und Zufuhr von Schwefeldioxyd. Die Fähigkeit, wieder unlöslichen Schwefel zu liefern, wird durch das Festwerden nicht wieder hergestellt, tritt jedoch allmählich beim längern Liegenlassen der feingepulverten Substanz an der Luft auf. Eine Probe wurde nach der Behandlung mit Kohlendioxyd bei 448° abgekühlt und am nächsten Tag wieder auf 160° erhitzt. Sie ergab nur 3·2 % (statt 11 %). Eine andere, bei der eine Stunde gewartet wurde, bis die Substanz fest geworden, und die gesamte Kohlensäure durch Diffusion entwichen war, ergab beim abermaligen Erhitzen auf 448° nur 2·2 %. Eine andere Probe, die nach dem Festwerden in einer kompakten Masse im Rohr an der Luft liegen gelassen wurde, lieferte nach zwölf Tagen beim Erhitzen auf 448° 12·1 % (anstatt 34).

Eine mit Kohlensäure behandelte Probe, die nach dem Festwerden aus Schwefelkohlenstoff auskristallisiert und im Dampfbad rasch vom Lösungsmittel befreit wurde, ergab beim Wiedererhitzen auf 448° nur 1 %.

In allen Fällen stellte Durchleiten von Schwefeldioxyd bei 448° die normale Ausbeute an unlöslichem Schwefel vollständig wieder her. Anderthalbstündiges Einführen von Luft hatte dieselbe Wirkung. Es sah sich so an, als ob der amorphe Körper beliebig oft erzeugt und zerstört werden konnte durch abwechselnde Anwendung geeigneter Reagenzien. Es folgen einige Resultate bei 448°.

1.	Trockene Kohlensäure,	4·5 %
2.	„ „ dann trockene Luft	31·2
3.	„ „ „ trockenes Schwefeldioxyd	36·5
4.	„ „ „ Umkristallisation	1·0
5.	„ „ „ „ dann Luft	32·9
6.	„ „ „ trockene Luft, dann Kohlensäure	4·9

Die beste Methode, Schwefel zu gewinnen, der nicht unterkühlt werden kann und keinen unlöslichen Schwefel gibt. Aus den obenerwähnten Versuchen lässt sich schliessen, dass vollständig reiner Schwefel bei anderthalbstündigem Erhitzen auf 448° keinen amorphen Schwefel bildet. Um Schwefel herzustellen, der diesem Ideal so nahe als möglich entspricht, nimmt man am besten kleine Mengen und behandelt sie mit Ammoniak bei 448°, kristallisiert aus reinem Schwefelkohlenstoff um, damit Spuren von Schwefelammonium entfernt werden, und trocknet rasch im Dampfbad. So bereiteter Schwefel gibt bei sofortigem Gebrauch fast gar keinen unlöslichen Schwefel, gleichgültig, wie hoch er erhitzt wird.

Der Erstarrungspunkt von reinem Schwefel. Zwei Arten des nach diesem Verfahren behandelten Schwefels wurden ohne besondere Vorsichtsmassregeln geschmolzen und ihre Erstarrungspunkte mit Hilfe des Beckmannschen Thermometers bestimmt. Die Erstarrungspunkte waren 119·170, bzw. 119·165°. Darauffolgende Extraktion ergab die Anwesenheit von nur gerade wahrnehmbaren Spuren unlöslichen Schwefels. Diese Messungen stimmen gut mit dem Erstarrungsprodukt des reinen Schwefels 119·25° überein, wie er durch Extrapolation erhalten worden war[1]).

4. Andere Substanzen, welche das Unterkühlen von S_μ begünstigen.

Einfluss von Chlor, Brom und ihren Wasserstoffverbindungen. Alle diese Versuche wurden bei 448° ausgeführt. Chlorwasserstoff und Bromwasserstoff wurden getrocknet und durch den Schwefel geleitet. Für Vergleichszwecke wurden sowohl Chlor wie Brom in einen trockenen Kohlendioxydstrom eingeführt.

Chlorwasserstoff. Dies Gas erhöhte die Ausbeute an unlöslichem Schwefel (38·6 %), und längeres Erhitzen nach dem Aufhören des Gasstroms und Öffnen der Röhre hatten keinen beträchtlichen Einfluss auf das Resultat (35·4 %). Ein Versuch wurde ausgeführt, um festzustellen, ob beim langsamen Abkühlen Chlorwasserstoff die Einstellung des Gleichgewichts stört, welche das Verschwinden des unlöslichen Schwefels bedingt. Nur 0·8 % unlöslichen Schwefels wurden vorgefunden.

Bromwasserstoff bei 448°. Dies Gas ergab 34·9 %.

Chlor bei 448°. Trockenes Chlor ergab 56·8 %. Das Produkt war verhältnismässig flüssig und klebrig, völlig unelastisch und brauchte mehrere Tage, um zu erhärten.

[1]) Diese Zeitschr. **42**, 476 (1903).

Brom bei 448°. Da es wahrscheinlich erschien, dass die hohe Ausbeute bei der Anwendung von Chlor teilweise durch die Wirkung eines Schwefelchlorids auf das Kühlwasser bedingt wurde, so verwendeten wir in diesem Falle eine Kühlungsmethode, bei der das Material über den Boden eines trockenen Metalltopfes gegossen wurde, der in einer Kältemischung stand. Ein Teil des Reaktionsprodukts wurde im Mörser mit Chloroform zerrieben, um Schwefelbromide zu entfernen, welche durch die Luftfeuchtigkeit zersetzt, die Ausbeute an unlöslichem Schwefel erhöhen könnten. Beim darauffolgenden Extrahieren ergaben sich 38·22%. Ein beträchtlicher Teil des unlöslichen Schwefels war nicht erhärtet, tropfte durch die Extraktionshülse und ging verloren. Das zurückbleibende Produkt wurde mit Chloroform behandelt, von diesem Lösungsmittel befreit und mit Schwefelkohlenstoff zerrieben. Dieser wurde verdampft, das Produkt gepulvert und extrahiert. Auf diese Weise erhielten wir 65·1%.

Ein anderer Teil wurde langsamer abgekühlt. Wenn die Gegenwart von Bromschwefel zu dem obigen Ergebnis beigetragen hätte, so müsste der gleiche Einfluss, wahrscheinlich sogar noch stärker sich in einer langsam abgekühlten Probe bemerkbar machen. Das Produkt, welches in der Kälte spröde war, wurde mit Chloroform zerrieben und hierauf wie gewöhnlich aufgearbeitet. Da die Ausbeute nur 1·1% betrug, so ist es augenscheinlich, dass die eben erwähnte beträchtliche Ausbeute vollkommen unabhängig von einer Einwirkung der Feuchtigkeit auf Bromschwefel zustande gekommen war.

Wiederherstellung der Fähigkeit, unlöslichen Schwefel zu geben mittels Chlorwasserstoff, Schwefelsäure und Phosphorsäure. Die Annahme, dass obige Substanzen ebenfalls die Fähigkeit wieder herstellen würden, unlöslichen Schwefel zu geben, wurde durch das Experiment bestätigt. Sogar trockene feingepulverte Metaphosphorsäure hatte bei der Einführung in geringen Mengen den gleichen Einfluss. In diesem Fall hob eine darauffolgende Behandlung mit Kohlendioxyd die Fähigkeit, unlöslichen Schwefel zu bilden, nicht auf, da Phosphorsäure nicht flüchtig ist. Es seien einige typische Experimente angeführt, die bei 448° angestellt wurden:

Schwefelwasserstoff, dann trockener Chlorwasserstoff	43·3%
Kohlensäure, dann Metaphosphorsäure	31·0
„ „ Chlorwasserstoff	44·3

Bei den beiden letzten Versuchen wurde besondere Sorgfalt auf die Befreiung der Kohlensäure von freiem Sauerstoff verwendet, indem das Gas vorher über reines Kupfer strich. Diese Versuche zeigen be-

sonders deutlich, dass eine normale Ausbeute an unlöslichem Schwefel auch bei fast vollständigem Ausschluss von Schwefeldioxyd erzielt werden kann. Es ist deshalb schwerlich anzunehmen, dass amorpher Schwefel eine chemische Verbindung von Schwefel mit Schwefeldioxyd vorstellt, da er ebenso leicht mit Hilfe anderer Stoffe, wie Metaphosphorsäure und Chlorwasserstoff gewonnen werden kann.

Dass die Wiederherstellung auch bei niedrigern Temperaturen erfolgen kann, wurde experimentell bewiesen. So wurde beispielsweise eine Probe auf 140° erwärmt und unter fortwährendem mechanischen Rühren zuerst mit Ammoniak behandelt, um die Fähigkeit aufzuheben, unlöslichen Schwefel zu bilden, und hierauf mit einigen Tropfen konzentrierter Schwefelsäure versetzt. Eine Ausbeute von 5·30 % unlöslichen Schwefel wurde erhalten, eine Menge, die mit der von gewöhnlichem Schwefel gebildeten übereinstimmt.

Bei einem andern Versuch wurde unter fortwährendem Rühren die Zeit festgestellt, welche bei 140° nötig war, um den Schwefel wieder zu befähigen, die normale Ausbeute an unlöslichen Schwefel zu geben. Schwefelsäure und Metaphosphorsäure wurden verglichen; aus jedem der beiden Gefässe, die sich in demselben Bade befanden, wurden Proben abgekühlt und extrahiert. Es fand sich indessen, dass in beiden Fällen nach zehn Minuten bereits ebensoviel unlöslicher Schwefel vorhanden war, als in den spätern Stichproben. Die Maximalbeträge waren 5·77, bzw. 5·79 %. Verglichen mit vorläufigen Versuchen mit gewöhnlichem Schwefel bedeutet dies eine beträchtliche Umwandlungsbeschleunigung, was um so mehr überrascht, wenn man die verhältnismässig grosse Indifferenz der Phosphorsäure und ihre äusserst geringe Löslichkeit in geschmolzenem Schwefel in Betracht zieht.

Einfluss von Jod: Vorversuche. Da Dietzenbacher[1]) gefunden hatte, dass unterkühlter Schwefel durch Jod eine ganz ungewöhnlich permanente Plastizität erhält, so wurde bei der Einwirkung dieses Halogens eine besonders hohe Ausbeute an unlöslichem Schwefel erwartet. Gepulvertes Jod löst sich rasch und leicht in geschmolzenem Schwefel und verleiht der Lösung eine dunkelrotbraune Farbe. Unsere Lösungen, die, soweit nichts anderes vermerkt ist, zwei Teile Jod auf 100 Teile Schwefel enthalten, gaben zwar etwas Joddampf ab, der Verlust an Jod war aber sogar bei 1—2 Stunden langem Erhitzen auf höhere Temperaturen unbedeutend.

Wir fanden, dass grössere Ausbeuten an unlöslichem Schwefel, als

[1]) Compt. rend. **56**, 39 (1863).

durch die früher angegebene Methode bei der Anwesenheit von Jod erhalten werden konnten, wenn man die abgekühlte dickflüssige Masse sofort mit Schwefelkohlenstoff zerrieb, das Lösungsmittel abdampfte, den Rückstand zerkleinerte und ihn zwei Tage lang stehen liess, um so einen vollkommen festen Körper zu erhalten. Der höhern Ausbeute wegen haben wir diese Behandlungsweise, die schon früher erwähnt wurde, dem einfachen freiwilligen Erhärten vorgezogen[1]). Sie besass überdies den Vorteil, dass fast alles Jod mit dem Schwefelkohlenstoff entwich, und der gepulverte Schwefel nur eine leichte, von zurückgebliebenen Jodspuren herrührende Färbung aufwies.

Da die Ausbeuten an unlöslichem Schwefel durchweg höher waren, als die mit irgend einer andern Substanz — Brom ausgenommen — erhaltenen, so wurde auch hier an die Möglichkeit einer Wechselwirkung zwischen Jodschwefel und Kühlwasser gedacht. Berthelot[2]) erwähnt, dass Schwefelchlorid und -bromid grössere Ausbeuten an unlöslichem Schwefel bei der Einwirkung von Wasser ergeben als irgend ein anderes Verfahren. Wir fanden indes, dass unser amorpher Schwefel nicht auf diese Ursache zurückzuführen war. Das sogenannte Schwefeljodid wurde nach Guthries[3]) Methode hergestellt und so verwendet, als ob wir es mit einer unterkühlten Masse zu tun hätten. Der Rückstand wurde extrahiert, nachdem er dieselbe Behandlung wie bei den gewöhnlichen Versuchen erfahren hatte. Er gab keinen unlöslichen Schwefel. Dieses Ergebnis wurde anderweitig bestätigt. Wir erhitzten Schwefel mit 2 % Jod anderthalb Stunden lang auf 448° und liessen ihn in dem eisernen Erhitzungsrohr langsam erkalten. Während der unlösliche Schwefel hierbei Gelegenheit hatte, langsam auf dem gewöhnlichen Wege zu verschwinden, hätte etwa vorhandener Jodschwefel notwendigerweise bestehen bleiben müssen. Die in der gewöhnlichen Weise durchgeführte Untersuchung lieferte jedoch nicht eine Spur unlöslichen Schwefels. Da die Vorversuche bereits gezeigt hatten, dass

[1]) Bei den in Abschnitten 2. und 3. beschriebenen Versuchen bedingt diese Abänderung keinen Unterschied in der Ausbeute, und die meisten Experimente, in welchen sie Anwendung fand, wurden deshalb hier fortgelassen (siehe indes Abschnitt 5).

[2]) Ann. Chim. Phys. (3) **49**, 482.

[3]) Mac Ivor, Chem. News **84**, 5 (1902) findet, dass das sogenannte Monojodid eine feste Lösung und nicht eine Verbindung vorstellt. Die Tatsache, dass es bei obiger Behandlungsweise keinen amorphen Schwefel liefert, scheint diese Ansicht zu bestätigen. Boulough, Compt. rend. **136**, 1577, findet, dass Schwefel und Jod keine Verbindung, sondern nur eine eutektische Mischung geben, die bei 65·5° schmilzt.

alle Ergebnisse mit Jod weit regelmässiger und konsequenter ausfielen als die mit Schwefeldioxyd, so wurde eine ausgedehnte systematische Untersuchung unter Anwendung dieser Substanz unternommen.

Resultate mit zwei Teilen Jod auf 100 Teile Schwefel. Bei den Temperaturen von 120—310° (siehe folgende Tabelle) wurden zwei Röhren, die vorher zwei Stunden lang auf einer 10—15° höhern Temperatur erhalten worden waren, in das gleiche Bad mit zwei kalten Röhren getaucht und alle vier zwei Stunden lang auf die Badtemperatur (Spalte 1) erhitzt. Bei 110° wurden nur zwei Röhren benutzt, die vorher auf 125° erhitzt worden waren, da dies Vorwärmen zum Schmelzen des Schwefels nötig ist. Bei 448° dagegen wurde der Gleichgewichtszustand nur von unten her erreicht, da höheres Erhitzen bei gewöhnlichem Luftdruck nicht angeht. Die Ziffern in der zweiten und der dritten Spalte bedeuten den Durchschnitt von vier Extraktionsversuchen (zwei Proben vom Inhalt je zweier Röhren). Die Einzelresultate wichen niemals mehr als 2% — auf den Betrag an unlöslichem Schwefel bezogen — voneinander ab. Wie man sieht, stimmen die auftretenden Mengen von amorphem Schwefel bei steigender und fallender Temperatur besser miteinander überein als die analogen Versuchsresultate ohne Jod.

Temperatur	% unlöslichen Schwefels		
	Gleichgewicht von unten her	Gleichgewicht von oben her	Mittel
110°		4·05	4·0
120	5·33	5·35	5·3
135	8·60	8·61	8·6
150	13·44	14·14	13·8
165	23·76	24·51	24·1
175	31·59	31·50	31·5
190	37·81	38·21	38·0
220	46·73	47·26	47·0
310	53·70	54·61	54·2
448	62·64		62·7

In Fig. 1 werden diese Resultate zusammen mit denen bei Abwesenheit von Jod (Abschnitt 2) graphisch eingetragen (Temperaturen auf der horizontalen, und Prozente unlöslichen Schwefels auf der vertikalen Achse). Die Prozentsätze ohne Jod sind durchweg geringer. Der geringe Betrag bei 310° auf der obern Kurve rührt daher, dass im Gegensatz zum Versuch bei 448°, bei dem das Rohr beim Eintauchen ins Eiswasser sofort zerplatzt, und eine feine Zerteilung und vollkommene Kühlung des Schwefels momentan stattfindet, bei 310° die Temperatur hierzu noch nicht genügt, und sofortige innige Berührung

mit dem Kühlwasser schwieriger zu erreichen ist. Bei niedrigern Temperaturen findet der Rückgang an löslichem Schwefel weniger rasch

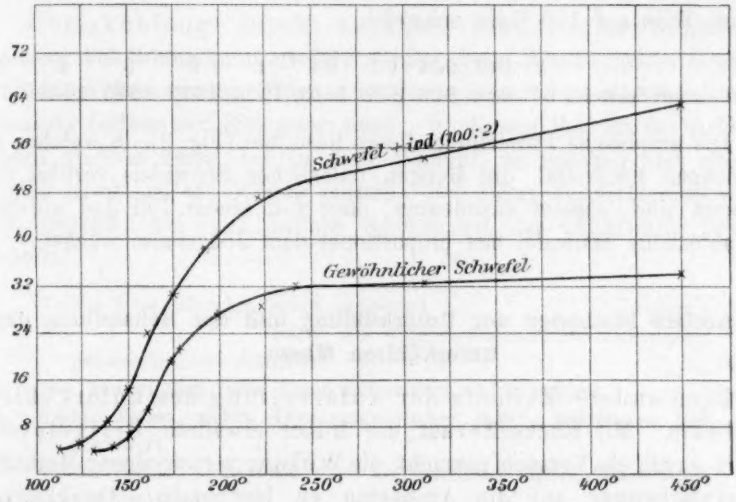


Fig. 1.

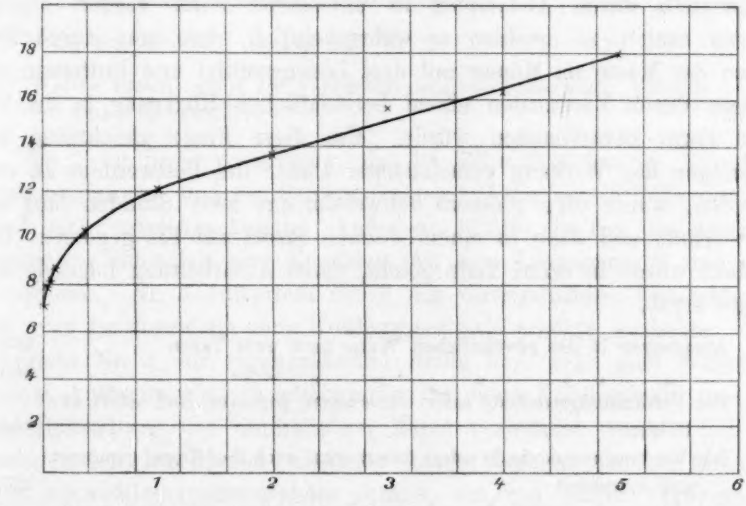


Fig. 2.

statt, und die Wirkung einer langsamern Abkühlung ist weniger beträchtlich.

Ergebnisse mit veränderlichen Mengen von Jod bei 150°. Folgende Tabelle zeigt die ausgesprochene Wirkung, welche zunehmende

Jodmengen bei gleicher Temperatur ausüben. Sämtliche Versuche wurden gleichzeitig im selben Bade ausgeführt, und zwar unter Anwendung von 25 g Schwefel bei jedem Experiment. Die Mengen Jod bedeuten Teile auf 100 Teile Schwefel.

Jod	0	0·01	0·04	0·1	0·4	1	2	3	4	5
% unlöslicher Schwefel	6·7	8·16	8·38	8·90	10·52	12·26	13·79	15·85	16·47	17·86

Die graphische Darstellung dieser Resultate (Fig. 2), in welcher die Jodmengen horizontal, die Mengen unlöslichen Schwefels vertikal eingetragen sind, scheint anzudeuten, dass von einem Teil Jod aufwärts der unlösliche Schwefel fast proportional dem Jodgehalte wächst.

5. Andere Methoden der Unterkühlung und der Behandlung der unterkühlten Masse.

Eine andere Methode der Aufarbeitung des unterkühlten Produkts. Mit Rücksicht auf die früher erwähnte Berthelotsche Arbeit wurde ein Versuch gemacht, die Wirkung verschiedener Methoden der Aufarbeitung auf die Ausbeuten zu bestimmen. Da klebriger amorpher Schwefel sich leicht in Schwefelkohlenstoff auflöst, aber grösstenteils durch Abdampfen in unlöslicher Form wieder erhalten werden kann[1]), so erschien es wahrscheinlich, dass man durch Zerreiben der Masse im Mörser mit dem Lösungsmittel und Entfernen des letztern durch Verdunsten einem beträchtlichen Rückgang in die lösliche Form zuvorkommen würde. Um diese Frage gleichzeitig mit derjenigen der Wirkung verschiedener Dauer des Festwerdens zu entscheiden, wurde eine grössere Schwefelmenge zwei Stunden lang auf 448° erhitzt und dann in einem dünnen Strom auf Eis gegossen. Das Produkt wurde in sechs Teile geteilt, deren Aufarbeitung folgende Resultate ergab.

1. Ausgezogen in der gewöhnlichen Weise nach zwei Tagen — 36·6%
2. „ „ „ „ „ „ sechs „ — 36·1
3. Der Verdunstungsmethode sofort unterzogen, gepulvert und sofort extrahiert — 30·8
4. Der Verdunstungsmethode sofort unterzogen, nach drei Tagen gepulvert und extrahiert — 32·3
5. Der Verdunstungsmethode nach zwei Tagen unterzogen, dann gepulvert und extrahiert — 27·8
6. Der Verdunstungsmethode nach sechs Tagen unterzogen, dann gepulvert und extrahiert — 35·9

[1]) Siehe Berthelot, Ann. Chim. Phys. (3) **49**, 476.

Die Resultate zeigen, dass bei gewöhnlichem Schwefel unsere Methode des mehrtägigen Liegenlassens, Pulverisierens und Extrahierens die grösste Ausbeute ergibt.

Unterkühlung durch Löschen brennenden Schwefels. Raschere Abkühlung kann erreicht werden, wenn destillierender Schwefel in dünnem brennenden Strom aus einer Retorte in ein 50 cm tiefer stehendes Gefäss mit Eiswasser rinnt. In diesem Fall ist der Schwefel nahezu siedend heiss, bis zu dem Moment, in welchem der einzelne Tropfen direkt in das Wasser eintritt. Bei dieser Versuchsreihe wurde auch geprüft, welchen Einfluss Säuren auf das abgekühlte Produkt ausüben.

1. Weiche Schwefelperlen, sofort extrahiert (unkorr.) 58·8%
2. „ „ sofort der Verdunstungsmethode unterzogen, pulverisiert und extrahiert 51·3
3. Das Produkt nach sechs Tagen pulverisiert und extrahiert 40·0
4. Weiche Perlen, sieben Tage unter starker HNO_3, pulverisiert und extrahiert 30·6
5. Weiche Perlen, sechs Tage unter konzentrierter H_2SO_4, pulverisiert und extrahiert 33·2
6. Destilliert mit 2% Jod, der Verdunstungsmethode unterzogen, nach einem Tage pulverisiert und extrahiert 51·0

Noch ein Versuch analog wie Nr. 2:

2′. Weiche Perlen, sofort der Verdunstungsmethode unterzogen, pulverisiert und extrahiert 51·1

Nr. 1 ist nicht zuverlässig, da die Schwefelperlen im Extraktor zusammenrannen, und der Schwefelkohlenstoff die innern Teile des Materials nicht erreichen konnte. Anderseits bildete ein Teil des flüssigen unlöslichen Schwefels eine Emulsion mit dem Lösungsmittel und ging so verloren. Nr. 3 entspricht Nr. 2 der vorangehenden Versuchsreihe und zeigt die durch die neue Kühlungsmethode erhöhte Ausbeute. Nr. 2 entspricht Nr. 3 der vorangehenden Reihe und weist eine bedeutend erhöhte Ausbeute auf, da gleichzeitig die neue Kühlmethode und die neue Behandlung der unterkühlten Masse verwendet wurde. Bei der beschriebenen Destillation wird der lange flüssige Schwefelfaden in einer Schwefeldioxydatmosphäre erhitzt, die von seiner Verbrennung herrührt; die weichen Tropfen sind noch mit dem Gase gesättigt und deshalb wohl noch nach dem Abkühlen unter dessen Einfluss. Anscheinend erhöht unter diesen Umständen Zerreiben mit Schwefelkohlenstoff die Ausbeute beträchtlich. Das Abkühlen eines brennenden Stroms erhöht die Ausbeute von 34 auf 40% (Versuch 3) und das Verdampfen

fügt hierzu weitere 11 % (Versuch 2 und 2′). In Nr. 6 wurden die vereinten Einflüsse von Jod und Destillation untersucht. In diesem Falle bemerkten wir gelegentlich, dass die geringfügige Jodmenge, die nach Abdampfen und Pulvern im Material zurückbleibt, eine allmähliche Erhöhung der Ausbeute an unlöslichem Schwefel bedingt. Ein anderer Teil des Materials von Nr. 6 wurde drei Tage später ausgezogen und ergab 52·1 %, während ein weiterer Anteil nach abermals 13 Tagen beim Extrahieren 52·6 % lieferte. Diese Wirkung ist besonders interessant im Zusammenhang mit der Verzögerung der Erhärtungsgeschwindigkeit, welche Kastle und Kelley[1]) beobachteten, wenn sie plastischen Schwefel unter $^1/_{10}$-norm. Jodlösung aufbewahrten. Im Gegensatz zu Berthelot[2]) fanden wir in obigen und anderweitigen Versuchen, dass Aufbewahren des weichen Produkts unter Säuren keine grössern Ausbeuten liefere, als andere Behandlungsmethoden. Unvergleichlich feinere Verteilung, wie sie durch Niederschlagen erhalten werden kann, ist nötig, um eine Einwirkung der Säure zu ermöglichen.

Unterkühlung mittels Äthers. Endlich wurde noch die Kühlung mittels Äther versucht, die unter Berthelots Händen die grössten Ausbeuten ergeben hatte. Schwefel wurde in einer Röhre zum Sieden erhitzt, deren unteres Ende zu einer Kapillare ausgezogen war. Durch Abbrechen dieser Kapillare und Druck auf die Oberfläche des Schwefels mittels eines Blasebalgs wurde das Material in dünnem Strom rasch in ein Gefäss mit Äther gegossen, das mit einer Kältemischung umgeben war und auf dem Boden eines Gefässes sich befand, welches zur Verhütung zufälliger Entzündung mit Kohlendioxyd gefüllt wurde. Der Schwefel bildete winzige Tröpfchen und hätte wohl nicht rascher abgekühlt werden können. Das Produkt wurde mit Schwefelkohlenstoff behandelt, dieser verdunstet, gepulvert und sofort extrahiert. Es ergab sich 44·4 % unlöslichen Schwefel. Während diese Ausbeute die höchsten übertrifft, die aus gewöhnlichem Schwefel durch Eiskühlung erhalten werden konnten, so steht sie doch beträchtlich hinter denjenigen bei den Destillationsversuchen zurück, wo vielleicht die reichliche Zufuhr von Schwefeldioxyd den massgebenden Unterschied ausmacht. Berthelots 85 % rührten von einem Destillationsversuch her, bei welchem Schwefeldioxyd mit ins Spiel kam, und er das weiche Material sofort extrahierte. Dieser Versuch ist überdies bereits besprochen worden.

---

[1]) Amer. Chem. Journ. **32**, 489.
[2]) Ann. Chim. Phys. (3) **49**, 484.

6. Vergleich des Siedepunkts und spezifischen Gewichts von Schwefelproben, von denen die eine die unlösliche Form bildet, die andere nicht, zur Entscheidung der Frage, ob diese beiden Schwefelproben in der Nähe des Kochpunkts gleich oder verschieden sind.

Die Tatsache, dass unlöslicher Schwefel den Erstarrungspunkt des geschmolzenen Schwefels herabsetzt, beweist, dass unlöslicher Schwefel durch das Festwerden einer Modifikation des Schwefels gebildet wird, welche vom löslichen Schwefel verschieden ist und, mindestens nahe der Erstarrungstemperatur in geschmolzenem Schwefel gelöst, existieren kann. Die bisher beschriebenen Versuche schienen zu beweisen, dass diese besondere Modifikation nach Belieben zerstört und wieder hergestellt werden könnte. Es ging nicht an, anzunehmen, dass die Gase, welche ihr Verschwinden und Wiedererscheinen zu bedingen schienen, einfach katalytisch wirkten. Solche Agenzien mögen die Reaktionsgeschwindigkeit beeinflussen, sind aber nicht imstande, die dem Gleichgewichtszustand eigenen Verhältnisse zu ändern[1]). Die Fortnahme eines Katalysators vermindert nicht nachträglich den Betrag des Reaktionsprodukts, wie es hier der Fall zu sein scheint, wenn Schwefeldioxyd ausgetrieben wird. Diese Gesetze finden mindestens in all den Fällen strikte Anwendung, bei denen die Einführung des Katalysators und dessen Entziehung nicht von irgend einer Arbeitsleistung begleitet werden. Im vorliegenden Fall ist es unmöglich, dass durch die Einführung von Gasen oder gar Glasstäben eine Arbeit geleistet wird, welche auch nur annähernd der entspricht, die zu solch beträchtlichen Verschiebungen des Gleichgewichtspunkts erforderlich wäre. Anderseits ist die Hypothese, dass amorpher Schwefel eine Verbindung löslichen Schwefels mit irgend einer andern Substanz oder mehrern Substanzen vorstellt, gleich schwierig anzunehmen. Der molekulare Gehalt an Schwefeldioxyd ist ungemein gering, und andere Körper können dessen Platz einnehmen und dasselbe Produkt liefern. Die Auffassung, dass die Menge der im Gleichgewicht vorhandenen unlöslichen Modifikation tatsächlich durch fremde Körper verändert werden könnte, musste deshalb aufgegeben werden.

Die andere Alternative ist, dass, nachdem einmal der Maximalbetrag bei einer gegebenen Temperatur erreicht ist, der Gehalt an unlöslichem Schwefel nicht durch abwechselndes Einleiten von Gasen, z. B. Ammoniak und Schwefeldioxyd beeinflusst wird. Die Erklärung für das Erscheinen oder Nichterscheinen unlöslichen Schwefels wäre dann in

[1]) Ostwald, Lehrbuch der allgem. Chemie II, 2, 262.

einem Einfluss zu suchen, den der Fremdkörper während einer gewissen Stufe des Kühlvorgangs ausübt. Ein Versuch, diese Anschauung zu prüfen, wurde beim Kochpunkt und bei zwei unterhalb 448° liegenden Temperaturen unternommen. Es lässt sich durch Untersuchung der physikalischen Eigenschaften sehr wohl entscheiden, ob die beiden flüssigen Schwefelproben, von denen die eine mindestens 34% und die andere so gut wie keinen amorphen Schwefel liefert, jene deutliche Verschiedenheit aufweisen, welche die beiden Flüssigkeiten haben müssen, wenn tatsächlich nur die eine den genannten Betrag an Fremdsubstanz enthält. Die Kochpunkte und spezifischen Gewichte stellen die am leichtesten vergleichbaren Eigenschaften dar. Eine ungefähre Schätzung zeigte, dass 30% eines nichtflüchtigen Körpers, dessen Molekulargewicht mit dem übereinstimmt, das durch Gefrierpunktsexperimente für gelösten amorphen Schwefel gefunden wurde (S_8), den Kochpunkt um einen Betrag von ca. 10—20° erhöhen würde. Falls die Dampftensionen des löslichen und des unlöslichen Schwefels bei 448° nicht zusammenfallen, so müsste eine Verschiedenheit in den Siedepunkten sich beobachten lassen, vorausgesetzt, dass die Vergleichsproben sich nicht als identische erwiesen. Sogar wenn die Tensionen bei 448° tatsächlich identisch wären, so müsste unter vermindertem Druck bei 406° ein Unterschied auftreten. Das Experiment zeigte, dass sowohl bei gewöhnlichem Druck, wie auch im luftverdünnten Raum die Siedepunkte identisch waren, und dass bei 448 und bei 302·5° die spezifischen Gewichte zusammenfielen.

Diese Tatsachen führen im Verein mit andern, die in einer vorhergehenden Abhandlung[1]) beschrieben werden, zum Schluss, dass die Gase und andere Substanzen den Schwefel nur während des Kühlprozesses beeinflussen, und zwar bei Temperaturen, die beträchtlich unter dem Kochpunkt liegen.

Die Siedetemperatur des Schwefels und ihre Beeinflussbarkeit durch unlöslichen Schwefel. In eine weite Röhre, die mit Asbesttuch umwickelt war, um Wärmeverlust durch Strahlung und Leitung zu vermeiden, wurde umkristallisierter, destillierter Schwefel eingeführt. Die Kugel eines mit Stickstoff gefüllten, bis 550° graduierten Thermometers, welches Ablesungen bis auf Zehntelgrade gestattete, tauchte in die siedende Masse ein. Nach einer halben Stunde war die Temperatur konstant bei 437·2°. Sodann wurde langsam Schwefeldioxyd drei Stunden lang eingeleitet, ohne dass während dieser

[1]) Diese Zeitschr. **52**, 602 (1905).

Zeit der Quecksilberfaden stieg. Sodann strich trockenes Kohlendioxyd eine Stunde lang durch den Schwefel; auch hierbei konnte eine Änderung des Siedepunktes nicht beobachtet werden. Hierauf wurde Ammoniak eine Stunde lang eingeführt, wobei die Temperatur wieder genau bei 437·2° verblieb. Dass das Instrument gut funktionierte, wurde durch die Tatsache bezeugt, dass ein rascherer Strom irgend eines der Gase sofort ein Sinken des Quecksilberfadens veranlasste, das durch die Berührung der kalten Gasbläschen mit der Thermometerkugel herbeigeführt wurde. Durch Verlangsamen des Gasstromes konnte jedoch sofort die ursprüngliche Temperatur wieder hergestellt werden.

Es war nicht möglich, eine solch vollkommene Temperaturkonstanz unter vermindertem Druck aufrecht zu erhalten, selbst wenn kein Gasstrom eingeleitet wurde. In Abständen von 3—10 Minuten wurden folgende Ablesungen erhalten, wobei die eingeklammerten Formeln den Zeitpunkt andeuten, bei dem Ammoniak oder schweflige Säure eingeführt wurden:

	405·6°	405·6°	405·7°,	
[NH_3]	405·8°	406·0°	405·7°	405·7°,
[SO_2]	405·7°	405·8°	405·9°,	
[NH_3]	405·9°	405·9°,		
[SO_2]	406·0°	405·9°,		
[Se]	407·2°	407·2°	407·0°.	

Um zu beweisen, dass ein Fremdkörper tatsächlich den Siedepunkt erhöhte, wurden 1·025 g Selen in dem in der Tabelle bemerkten Zeitpunkt zugefügt. Diese Menge erzeugte eine sofortige Siedepunktserhöhung von 1·2°. Das Gewicht des angewandten Schwefels betrug ungefähr 81 g[1]).

Das spezifische Gewicht des flüssigen Schwefels und dessen Beeinflussbarkeit durch unlöslichen Schwefel. Das spezifische Gewicht des flüssigen Schwefels wurde mit äusserster Sorgfalt in Diphenylamin- und in Schwefeldampfbädern bestimmt. Der angewandte Schwefel war zweimal destilliert und umkristallisiert worden. Bei jeder Temperatur wurden zwei Ablesungen, eine mit dem gewöhnlichen Schwefel, die andere unter Verwendung des mit Ammoniak behandelten Schwefels, ausgeführt. Glaskugeln von 15—20 ccm mit kurzen Ausflussröhren dienten als Pyknometer. Sie wurden vollständig mit flüssigem Schwefel angefüllt, dessen Ausdehnung bei der Badtemperatur Abfluss

[1]) Aus der Verdampfungswärme des Schwefels bei 448° (362) kann das Molekulargewicht des Selens in Schwefellösung aus obigen Daten annähernd berechnet werden. Es entspricht der Formel Se_{3-4}.

des Überschusses bedingte. Die Volumina der Kugel und der Ausdehnungskoeffizient des Glases wurden durch Kalibrieren mit Quecksilber zwischen 0 und 100° festgestellt. Die Resultate sind in der folgenden Tabelle zusammengestellt, in welcher Spalte I unter jeder Temperatur die Daten für den gewöhnlichen Schwefel, Spalte II die für mit Ammoniak behandelten Schwefel darstellt.

	Diphenylamindampf: 302·5°		Schwefeldampf (448°?)	
	I	II	I	II
Gewicht Quecksilber, welches das Pyknometer bei 0° füllt	228·868	267·850	267·850	267·850
Volumen bei 0° in ccm	16·835	19·701	19·701	19·701
Volumen auf die Beobachtungstemperatur korr.	16·982	19·874	19·957	19·957
Gewicht des Schwefels	28·876	33·742	31·981	31·916
Spezifisches Gewicht des Schwefels	1·697	1·697	1·602	1·593

Ausdehnungskoeffizient des Glases 0·000029
Spezifisches Gewicht des Quecksilbers bei 0° 13·5956

Die zufriedenstellende Übereinstimmung der beiden spezifischen Gewichte in jeder Gruppe sowohl, als die der Siedepunkte scheint die Schlussfolgerung zu rechtfertigen, dass bei 300 und bei 448° kein konstitutioneller Unterschied zwischen zwei Proben Schwefel existiert, von denen nur die eine unlöslichen Schwefel liefert.

7. Vergleich der Löslichkeit von Schwefelproben, von denen die eine die unlösliche Form bildet, die andere nicht, zur Entscheidung der Frage ob diese beiden Schwefelproben zwischen 119·25 und 160° gleich oder verschieden sind.

Die Ergebnisse der Bestimmungen des Siedepunkts und des spezifischen Gewichts zeigten, dass zwischen der Umwandlungstemperatur (160°) und dem Siedepunkt amorpher Schwefel unter allen Umständen im Schwefel gelöst enthalten ist. Es blieb übrig festzustellen, ob auch unter 160° amorpher Schwefel immer im flüssigen Schwefel vorkommt. Da unter 160° amorpher Schwefel die weniger beständige Form darstellt, so sollte er löslicher sein als geschmolzener kristallinischer Schwefel. Wenn deshalb Schwefel, der mit Ammoniak behandelt war, keinen amorphen Schwefel enthält, während in dem mit schwefliger Säure behandelten 4—12% der unbeständigern Modifikation vorkommt, so sollte

ein Löslichkeitsunterschied der beiden Arten in einem Lösungsmittel, wie etwa Triphenylmethan, vorhanden sein. Überdies sollte der beobachtete Löslichkeitsunterschied noch beträchtlich durch die Tatsache erhöht werden, dass die Auflösung des amorphen Schwefels das Gleichgewicht, welches zwischen ihm und dem löslichen Material besteht, stört und so zur fortwährenden Wiederherstellung seiner natürlichen Konzentration in der Schwefelphase führt, bis das Lösungsmittel vollständig damit gesättigt ist.

Diese Frage wurde einer Prüfung unterworfen, indem wir Lösungen verschiedener bekannter Konzentrationen von Schwefel und Triphenylmethan herstellten. Ammoniak und Schwefeldioxyd wurden 30—60 Minuten durch die Lösungen geleitet und nach der Behandlung mit jedem der Gase die Temperaturen wiederholt gemessen, bei welchen durch Abscheiden von Schwefel Trübung der Lösung stattfand. Es gelang ohne Schwierigkeit, konstante Sättigungstemperaturen zu erhalten. Folgendes sind die Resultate:

Menge von S auf 10 g $CH(C_6H_5)_3$	Sättigungstemperatur	
	nach SO_2	nach NH_3
11·43	138·5°	138·3°
15·71	143·0	143·0

Diese Punkte liegen nahe an der in der frühern Abhandlung (loc. cit.) gegebenen Kurve, und kein Unterschied war zwischen den Löslichkeiten der beiden Schwefelarten zu beobachten. Hieraus lässt sich schliessen, dass der ausgeschiedene Schwefel in beiden Fällen den gleichen Bruchteil gelösten amorphen Schwefel enthielt. Bei plötzlicher Abkühlung zeigten selbstverständlich nur jene Proben amorphen Schwefel im erstarrten Produkt, die freie schweflige Säure enthielten. Bei den andern war das Produkt vom Anfang an spröde und kristallinisch, da der amorphe Schwefel während der Abkühlung in die lösliche Form übergegangen war.

8. Diskussion der Resultate.

Alle Schwefelarten haben nach Erreichung des Gleichgewichtszustandes bei identischen Temperaturen gleiche Konstitution. Die im Abschnitt 6. beschriebenen Versuche zeigen, dass zwei Schwefelproben, von denen nur die eine unlöslichen Schwefel liefert, identische Beschaffenheit zeigen, wenn sie bei nahe dem Siedepunkt liegenden Temperaturen einen Gleichgewichtszustand erreicht haben.

Diese Proben enthalten stets gleiche Mengen der Flüssigkeit, welche beim Unterkühlen amorphen Schwefel liefert. Ebenso führt die Unveränderlichkeit des Übergangspunktes (160°, vgl. frühere Abhandlung: „Über den amorphen Schwefel II.", Abschnitte 2., 3. und 5.) zu der gleichen Schlussfolgerung für alle Schwefelproben, welche bei dieser Temperatur den Gleichgewichtszustand erreicht haben. Die in Abschnitt 7. beschriebenen Versuche ergeben die gleiche Schlussfolgerung für Temperaturen zwischen dem Erstarrungspunkt und dem Übergangspunkt (119·25—160°).

Nur beim Erstarrungspunkt selbst, wenn flüssiger Schwefel in festen monoklinen übergeht, scheint ein Unterschied unverkennbar. In der ersten dieser Reihe von Abhandlungen war gezeigt worden, dass die Flüssigkeit, aus der beim plötzlichen Abkühlen unlöslicher Schwefel entsteht, verschiedene Erstarrungspunkte zeigt, die sämtlich unter 119° liegen. Die Versuche in Abschnitt 4. der vorliegenden Abhandlung über den Erstarrungspunkt reinen Schwefels ergeben für Schwefelproben, welche keinen unlöslichen Schwefel liefern, einen Erstarrungspunkt von fast 119·25°. Dieser Unterschied ist indes nur ein scheinbarer, da wie aus den Versuchen in der ersten Abhandlung hervorgeht, die erstarrenden Schwefelproben sich nicht im Gleichgewichtszustand befanden; denn sie wurden absichtlich durch rasches Abkühlen des heissen Schwefels erhalten. Je länger sie im Kühlapparat gehalten wurden, umso näher kam ihr Gefrierpunkt dem der mit Ammoniak behandelten Proben.

So zeigt also das Studium des flüssigen Schwefels vom Siedepunkt stufenweise bis zum Gefrierpunkt, dass alle Schwefelproben, welche bei denselben Temperaturen den Gleichgewichtszustand erreicht haben, gleiche Beschaffenheit besitzen. Gleichgültig, ob sie beim Abkühlen unlöslichen Schwefel ergeben oder nicht, enthalten sie dieselben Mengen der Schwefelart, welche unlöslichen Schwefel liefert, falls es gelingt, sie zu unterkühlen. Der Gehalt an amorphem Schwefel ist also lediglich eine Funktion der Temperatur.

Die Natur des amorphen Schwefels. Beim Erstarrungspunkt stellt amorpher Schwefel offenbar eine dritte Form vor, welche von den beiden an der Formartänderung direkt beteiligten Formen, nämlich dem festen monoklinen und dem geschmolzenen Schwefel (S_λ) verschieden ist. Dies folgt aus der Tatsache, dass seine Anwesenheit den Übergangspunkt bei 119·25° ändert. Es ist ebenso augenscheinlich, dass amorpher Schwefel nicht eine dritte neue Form, sondern mit einer der beiden Flüssigkeiten (S_λ und S_μ) identisch ist, deren Umwandlung ineinander das Auftreten des Übergangspunkts bei 160° verursacht. Dies folgt aus der Tatsache,

dass seine Anwesenheit diesen Übergangspunkt nicht ändert. Hieraus folgt mit Notwendigkeit, dass amorpher Schwefel einfach die unterkühlte Flüssigkeit S_μ ist; spricht doch der Umstand, dass er amorph ist, schon besonders dafür, dass es sich um unterkühlte Flüssigkeit handelt. Die Unmöglichkeit, 100 % S_μ zu erhalten, erklärt sich aus einer teilweisen Rückbildung zur löslichen Form in der plastischen Masse. Wir haben bewiesen, dass unter geeigneten Bedingungen, wie sie während der Fällung vorliegen, diese Rückbildung vollständig vermieden werden kann.

In Anbetracht obiger Schlussfolgerung ist es klar, dass sogar geringfügige Spuren von Fremdkörpern die Fähigkeit des S_μ, sich unterkühlen zu lassen, beeinflussen können. Dieser Einfluss findet offenbar während des Abkühlungsprozesses statt. Substanzen wie Ammoniak und Schwefelwasserstoff verhindern die Bildung unlöslichen Schwefels, indem sie die schweflige Säure zerstören, welche sonst die entgegengesetzte Wirkung ausüben würde. Dass die Zerstörung der schwefligen Säure das Wesentliche ist, erhellt daraus, dass umkristallisierter Schwefel — wenn sofort zum Versuche benutzt — das gleiche Resultat ergibt wie mit Ammoniak behandelter Schwefel: der reine S_μ ist also nicht geneigt, sich unterkühlen zu lassen, während Schwefeldioxyd und Jod die Unterkühlung des S_μ in irgend einer Weise begünstigen.

Auf welche Weise und in welchem Stadium beeinflussen fremde Körper die Unterkühlung von S_μ? Auf diese Frage sind mindestens drei Antworten möglich:

1. Die fremde Substanz könnte die Reaktion $S_\lambda \rightleftarrows S_\mu$ im Sinn von rechts nach links verzögern (möglicherweise, wenn auch nicht sehr wahrscheinlich, durch die Zerstörung eines etwa vorhandenen beschleunigenden Agens) und so die Geschwindigkeit der Gleichgewichtseinstellung bei den raschen Temperaturänderungen, welche die Unterkühlung bedingen, vermindern. Falls eine derartige Beeinflussung überhaupt stattfände, so müsste sie durch alle Temperaturen und Stadien hindurch vom Siedepunkt bis zur vollständigen Erhärtung stattfinden.

2. Die fremde Substanz könnte erst während der Verwandlung der flüssigen in die erhärtete Form in Wirkung treten und in dieser Periode die Bildung des unlöslichen Schwefels bestimmen.

3. Die fremde Substanz könnte ihren Einfluss beim Übergangspunkt von S_μ in S_λ (160°) geltend machen, etwa indem sie die Übersättigung von S_μ mit S_λ begünstigt; oder indem sie das Auftreten der neuen Phase, die wesentlich aus S_λ besteht, verhindert. Eine Tatsache, welche während der in der frühern Abhandlung beschriebenen Unter-

suchung wiederholt unsere Aufmerksamkeit erregte, spricht dafür, dass diese Annahme die Hauptwirkung der fremden Stoffe gut darstellt. Wir haben beobachtet, dass bei destilliertem Schwefel Wärmeabsorption und Beginn der Viskositätsänderung nicht so scharf eintritt, wie bei andern Schwefelarten. Anscheinend findet die Bildung der neuen Phase, welche den Übergangspunkt bedingt, bei Schwefel, welcher der Destillation unterworfen war, nicht so glatt statt. Man darf deshalb annehmen, dass das gleiche von der Rückverwandlung des S_μ in S_λ beim Abkühlen von destilliertem Schwefel gilt. Nun zeigten Berthelot[1]) und wir (Abschnitt 5.), dass wenn kein Fremdstoff eingeführt wird, gerade diese Schwefelart beim Abkühlen die bedeutendsten Ausbeuten an unlöslichem Schwefel liefert.

Diese Resultate können aber vermutlich auch in anderer Weise zustande kommen, und es scheint unwahrscheinlich, dass irgend eine Art von Einfluss allein zur Geltung kommt. So wurde beispielsweise in Abschnitt 6. bezüglich des Einflusses von Jod gezeigt, dass die Ausbeute an unlöslichem Schwefel noch weiter wächst, nachdem vollständige Erhärtung eingetreten ist. Es würde aber unter der Voraussetzung, dass 2. die einzige Ursache wäre, schwer sein, zu verstehen, warum vorhergehendes Erhitzen auf verschiedene Temperaturen verschiedene Ausbeuten an unlöslichem Schwefel bedingen sollte.

Eine beträchtliche Zahl von Versuchen wurde bereits ausgeführt, um diese und andere hier nicht erwähnten Gedankenfolgen zu prüfen. Wir hoffen, dass binnen kurzem ein Teil dieser Arbeiten für die Veröffentlichung reif sein werden.

Analogie im Verhalten von Eisen und Stahl. Zum Schluss möge darauf hingewiesen werden, dass die hier aufgeworfenen Fragen von speziellem Interesse sein dürften, wegen ihrer Analogie mit den Erscheinungen, denen man beim Studium der Unterkühlung von Eisen und Stahl begegnet ist. Die Ähnlichkeit sei hier durch zwei Beispiele illustriert. Reines Eisen (α-Ferrit) geht bei 765° in β-Ferrit und oberhalb 890° in γ-Ferrit über; im letztern Zustand ist es unmagnetisch. Diese Temperaturen stellen Übergangspunkte vor, ebenso wie 95·6 und 160° für Schwefel; nur liegen beim Eisen beide innerhalb der Region, in welcher das Material sich im festen Zustand befindet. Beim Unterkühlen verwandelt sich γ-Ferrit glatt in α-Ferrit und nimmt seine magnetischen Eigenschaften wieder an. Die Zugabe von 12% Mangan vermindert die Leichtigkeit der Umwandlung in β-, bzw. α-Ferrit der-

[1]) Ann. Chim. Phys. (3) **49**, 482.

artig, dass beim Frischen der Legierung nur unterkühlter unmagnetischer γ-Ferrit erhalten wird. Sogar bei sehr langsamer Abkühlung oder bei stundenlangem Erwärmen auf 400—500° erreichen solche Proben nur langsam einen Gleichgewichtszustand, indem sie in eine Legierung von Mangan mit α-Ferrit übergehen. Dies ist ein Beispiel für die Verhinderung eines mit der Bildung einer neuen Phase verbundenen Übergangs durch einen fremden Körper. Anderseits haben Charpy und Grenet[1]) gezeigt, dass Silicium die Ausscheidung von Graphit in Gusseisen begünstigt, indem es das Auftreten der Kohlenstoffphase erleichtert und die Abscheidung derselben beschleunigt, während es gleichzeitig keineswegs den für den Gleichgewichtszustand nötigen Betrag beeinflusst. In diesem Falle scheint ein Fremdkörper einen Vorgang zu erleichtern, der mit der Bildung einer neuen Phase verbunden ist. Es ist unsere Überzeugung, dass die Unterkühlungserscheinungen bei Schwefel und Eisen auf den gleichen allgemeinen Grundlagen beruhen.

Ergebnisse dieser Untersuchung.

1. Das Erhärten des plastischen Schwefels wird besprochen und gezeigt, dass die teilweise Rückverwandlung in löslichen Schwefel die Gewinnung allen vorhandenen amorphen Schwefels in „fester" Form verhindert. Es wird indes gezeigt, dass Fällung durch konzentrierte Säuren 100% unlöslichen Schwefels liefert, und dass nur die Unmöglichkeit, eine sehr feine Verteilung herbeizuführen, für die kleinern Ausbeuten verantwortlich zu machen ist, die beim Abkühlen von sehr hoch erhitztem geschmolzenen Schwefel erhalten werden.

2. Eine neue Reihe von Messungen des Gehalts an unlöslichem Schwefel in Proben rasch abgekühlten gewöhnlichen Schwefels wurde ausgeführt. Der Gehalt schwankt zwischen 4·2% bei 130° und 34% bei 448°. In diesen und allen andern beschriebenen Fällen wird nur der nach vollständigem Erhärten der dickflüssigen Masse vorhandene unlösliche Schwefel bestimmt.

3. Es wird gezeigt, dass, wenn Schwefel vorher längere Zeit auf 448° oder für kürzere Zeit im Vakuum erhitzt oder sofort nach dem Umkristallisieren verwendet oder vor dem Erhitzen mit Wasser ausgewaschen wird, weit weniger unlöslicher Schwefel beim plötzlichen Abkühlen erhalten werden kann. Bei diesen Behandlungsweisen scheinen Spuren von Schwefelsäure entfernt zu werden, die Schwefel beim Stehen an der Luft aufnimmt.

[1]) Compt. rend. **134**, 103.

4. Es stellt sich heraus, dass Gase wie CO_2 und insbesondere Ammoniak und Schwefelwasserstoff beim Leiten durch geschmolzenen Schwefel die Fähigkeit zerstören, unlöslichen Schwefel zu bilden. Ihre Anwendung übt jedoch keinen Einfluss auf das Dickflüssigwerden oberhalb 160° aus.

5. Es wird gezeigt, dass Luft und schweflige Säure die Fähigkeit wiederherstellen, unlöslichen Schwefel zu liefern. Die Halogene, Halogenwasserstoffe und sogar Phosphorsäure, haben die gleiche Wirkung.

6. Es wird gefunden, dass Schwefel, der vorher beim Schmelzen mit Ammoniak behandelt und sodann umkristallisiert worden war, bei sofortigem Gebrauch bei 119·17° erstarrt und keinen unlöslichen Schwefel enthält.

7. Jodhaltiger Schwefel (2 : 100) gibt beim Erhitzen und plötzlichen Abkühlen grosse Mengen unlöslichen Schwefels, und zwar von 4% (bei 110°) bei 62·7° (bei 448°).

8. Die bei 150° erhaltenen Mengen unlöslichen Schwefels wachsen den angewandten Jodmengen proportional, wenn dieselben mindestens 1% betragen.

9. Schwefel, der durch Löschen eines brennenden, destillierenden Stroms in Eiswasser erhalten wird, gibt 51% unlöslichen Schwefels. Plötzliches Abkühlen kochenden Schwefels in Äther gibt 44·1% der unlöslichen Form.

10. Durch Identität der Siedepunkte bei gewöhnlichem und vermindertem Druck und durch Identität der spezifischen Gewichte wird gezeigt, dass Schwefel, welcher bei plötzlicher Abkühlung die unlösliche Form liefert, in der Nähe des Siedepunktes völlig dem gleich ist, der keinen unlöslichen Schwefel liefert.

11. Durch Identität der Löslichkeit zwischen 120 und 160° wird bewiesen, dass die beiden in 10. erwähnten Schwefelarten auch unterhalb des Übergangspunktes (160°) von S_μ in S_λ einander gleich sind.

12. Die in 10. und 11. angeführten Tatsachen zusammen mit den Schlussfolgerungen in der frühern Abhandlung, welche die Identität der beiden Schwefelarten beim Übergangspunkt (160°) beweisen, zeigen, dass sich die unlösliche Form in allen Proben geschmolzenen Schwefels findet, und zwar in Mengenverhältnissen, die einzig und allein von der Temperatur abhängen, gleichgültig, ob dieselben durch Behandlung mit Ammoniak oder anderweitig ihre Fähigkeit, unlöslichen Schwefel zu bilden, verloren haben oder nicht.

13. So ergibt sich die Schlussfolgerung, dass amorpher Schwefel unterkühlten S_μ darstellt, und dass S_μ die über 160° stabile Form ist.

14. Bei der Anwendung von reinem Schwefel, der durch Umkristallisieren oder Behandlung mit Kohlendioxyd oberhalb 310° oder mit Ammoniak oder Schwefelwasserstoff im geschmolzenen Zustand von schwefliger Säure befreit wurde, verwandelt sich S_μ so rasch in die lösliche Form, dass er nicht unterkühlt werden kann. Bei Anwesenheit von Spuren von Schwefeldioxyd, Jod und andern Substanzen wird S_μ mehr oder weniger vollständig unterkühlt und gibt amorphen Schwefel. Die Art und Weise, in welcher die letztere Gruppe von Stoffen einwirkt, wird noch weiterhin untersucht werden.

15. Auf die nahe Analogie dieser Erscheinungen mit jenen, welche beim Abkühlen von Gusseisen und Stahl beobachtet werden, wird hingewiesen.

Über einen neuen verbesserten Chronographen[1]).

Von

Robert Ludwig Mond und **Meyer Wildermann.**

(Mit 4 Figuren im Text und Tafel VIII.)

Bei Gelegenheit einer physikalisch-chemischen Untersuchung, die wir vor einigen Jahren anstellten, brauchten wir einen Chronographen, mittels dessen die Zeit bis auf 0·1 Sekunde gemessen werden konnte. Wir beschafften uns einen der besten Apparate mit einem rotierenden Zylinder von 60 cm Umfang, welcher eine Umdrehung pro Minute machte, und unterzogen denselben einer sorgfältigen Prüfung. Bei der Kalibrierung desselben mittels einer Uhr, die jede Minute automatisch einen elektrischen Kontakt bewirkte, fanden wir, dass nicht nur nicht der absolute Wert jeder Umdrehung einer Minute gleichkam, sondern dass auch die Zeitdifferenzen zwischen je zwei Kontakten sich als sehr unregelmässig und ganz verschieden herausstellten. Wir verglichen dann ferner vier Kurven, welche nacheinander mittels desselben Instruments aufgezeichnet worden waren, wobei wir die Uhr jedesmal von neuem aufgezogen hatten, und fanden, dass die Form und das Aussehen der aufeinander folgenden Kontakte einer jeden Spirale nicht immer die gleichen waren, so dass eine Korrektionstabelle nicht angewendet werden konnte. Da es ausserordentlich schwierig ist, bei einem grossen rotierenden Zylinder und der erwähnten Schnelligkeit eine grosse Regelmässigkeit in der Umdrehung zu erlangen, so war es klar, dass das obenerwähnte Modell eines Instruments selbst für nur einigermassen genaue Zeitmessungen nicht benutzt werden konnte, falls nicht gleichzeitig eine Wertbestimmung der Kurve für jede Sekunde oder alle zwei Sekunden ausgeführt wird.

Da das Instrument vorzüglich gearbeitet war, konnte der Grund dieser Unregelmässigkeiten bei grossen Schnelligkeiten nur in dem Prin-

---

[1]) Patentiert in allen Ländern. Die Herren *Sanger Shepherd & Co.*, Fabrikanten wissenschaftlicher Instrumente 5, 6 und 7 Gray's Inn Passage, Holborn, London, sind die alleinigen Fabrikanten des Chronographen.

zipe liegen, nach welchem das Instrument konstruiert war. Dieser war denn nun auch nicht schwierig zu entdecken. Es ist eine allgemein bekannte Tatsache, dass sehr wenig dazu gehört, eine Uhr einzuhalten, und noch viel weniger, die Bewegungen derselben unregelmässig zu gestalten. Wenn man eine Uhr einen Zylinder mit einer Schnelligkeit von einer Umdrehung in der Minute anstatt in 24 Stunden umdrehen lässt, so hat dieselbe die etwa 1000 bis 1500 fache Arbeit zu leisten; die Lösung der Frage betreffs Chronographen mit grösserer Schnelligkeit ist deshalb nur möglich, wenn diese so stark vergrösserte Arbeit der Uhr durch eine Verminderung der Arbeit, welche die Uhr bei jeder Umdrehung zu leisten hat, entsprechend ausgeglichen wird.

Die Grundsätze, auf denen sich unser Apparat aufbaut, lassen sich folgendermassen zusammenfassen: 1. Anstatt den schweren Zylinder, die dicke Schraube und den einen oder die zwei Gestelle mit Schreibfedern in Bewegung zu setzen, halten wir diese alle stationär, bewegen nur die leichte Spindel mit der Schreibfeder und vermindern so die auf der Uhr wirkende Last. 2. Wir beschränken die Reibung der verschiedenen sich bewegenden Teile auf die der sich bewegenden Spindel und verringern diese ferner noch durch die Anwendung von Reibungsrädern oder Kugeln usw. 3. Wir vermeiden soweit als tunlich die Gegenwirkung des Beharrungsvermögens (Inertia) mittels einer vollkommenen Ausgleichung des beweglichen Teils des Instrumentes, d. h. der Spindel.

Versuche, die sich über mehrere Jahre erstreckten, zeigten den komplizierten Charakter und die Empfindlichkeit der Bedingungen, welche bei der Konstruktion eines Chronographen für grosse Schnelligkeit erfüllt werden müssen, um ein zufriedenstellendes Resultat zu erreichen. Wir werden deshalb alle diejenigen Einzelheiten, von denen die erfolgreiche Konstruktion und der Gebrauch unseres Chronographen abhängen, genau beschreiben und erklären.

Fig. 1 stellt ein horizontales Modell unseres Chronographen dar. d ist die die Bewegung bewirkende Uhr; a ist der feststehende Zylinder von 60 cm Umfang, welcher in genau horizontaler Lage auf dem Träger C' befestigt ist. Der horizontalen Spindel f, welche den Arm h der Schreibfeder c und den Elektromagneten i trägt, wird durch die Mutter v, welche auf der Schraube u regulierbar ist, das Gegengewicht gehalten. Die horizontale Spindel geht mit ihrem einen Ende durch die Nabe des Zahnrades K, welches durch Rad l der Uhr getrieben wird, und beschreibt infolgedessen einen Kreis um den Zylinder. Ein an der Spindel hervorstehender Streifen bildet eine lange Feder, und eine entsprechende Nute in der Nabe des Zahnrads, 2 mm breit, ge-

stattet der Spindel eine achsiale Bewegung mit Bezug auf das Zahnrad, welche durch die Schraube der Spindel f' und die halbe Mutter s, welche an dem Zylinder befestigt und von demselben mittels eines Streifens aus Hartkautschuk isoliert ist, bewerkstelligt werden kann. Infolge dieser doppelten Bewegung der Spindel beschreibt die Schreibfeder eine Spirale um den Zylinder. Das in Fig. 1 dargestellte Instrument gibt eine Spirale, die $50 \times 60 = 3000$ cm lang ist, da der Umfang des Zylinders 60 cm ist. Da die Schreibfeder mit Leichtigkeit eine Umdrehung sowohl in einer Minute als in zehn Sekunden machen kann, so haben wir entweder 10 mm oder 60 mm für die Registrierung

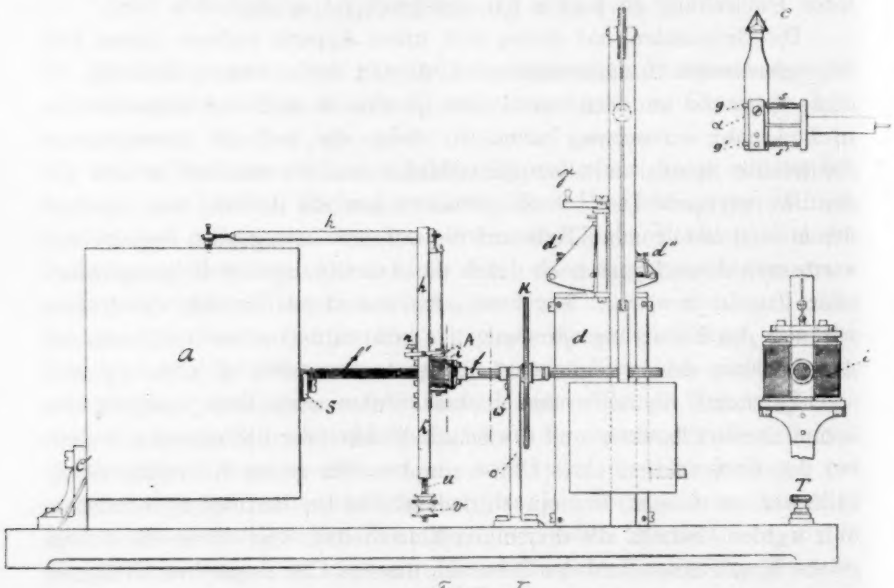


Figure I.

einer Sekunde. Da die von unserer Schreibfeder hervorgebrachte Linie sehr dünn ist, können wir recht gut bis auf 0·2 mm oder eine noch geringere Entfernung, d. h. $^1/_{50}$ oder $^1/_{300}$ Sekunde ablesen, unter der Voraussetzung jedoch, dass es gelingt, elektrische Kontakte mit einem gleichen Grade von Genauigkeit zu erzeugen, eine Aufgabe, die, wie es uns scheint, grossen Schwierigkeiten begegnen muss, falls eine gewissenhafte wissenschaftliche Untersuchung in der richtigen Weise unternommen wird. Da bei unserm Modell eines Chronographen der Zylinder feststeht, und da eine bedeutende Ausdehnung in der Höhe und Breite desselben nur eine Verlängerung des Armes der Spindel und demgemäss nur eine geringe Vermehrung der Last und fast keine Ver-

mehrung der Reibung oder der Gegenwirkung des Trägheitsvermögens bedeutet, so sind wir imstande, Instrumente mit einer noch grössern Länge der Spirale und von der gleichen Genauigkeit herzustellen.

Der Hals der Spindel (aus einem kurzen Rohre bestehend, auf dem das Zahnrad K befestigt ist) ruht auf zwei kleinen Reibungsrädern w, welche an dem Träger o befestigt sind, und wird durch die flache Rinne, die um den Hals herum eingekerbt ist, und in welcher die Reibungsräder laufen, in seiner Lage gehalten; auf diese Weise ist die Reibung der Spindel an diesem Ende auf nur zwei Punkte beschränkt. Das Schraubenende der Spindel (bei S) hat nur die Feder zu führen, welche nahezu ohne Reibung schreibt (die Spindel muss sich natürlich ganz genau im Zentrum der Trommel befinden). Dieses Ende ist deshalb dünn ausgeführt, und die halbe Mutter S enthält nur wenig mehr als eine Linie des Schraubenganges, gerade nur so viel, wie nötig ist, um die Spindel mit Sicherheit vorwärts zu bewegen. Auf diese Weise wurde die Reibung auch an diesem Ende der Spindel auf das geringst mögliche Mass reduziert.

Man wird bemerken, dass das Rad K nicht auf der Spindel befestigt ist. Hierdurch wird es uns möglich, ohne Mühe ein Paar Räder gegen ein anderes Paar, welches eine grössere oder kleinere Geschwindigkeit bewirkt (z. B. eine Umdrehung der Spindel in einer Minute oder in zehn Sekunden) auszutauschen, um diejenige Schnelligkeit zu erlangen, welche für die Untersuchung eines gegebenen Phänomens am besten geeignet ist. Um die Benutzung der auswechselbaren Räder möglich zu machen, ist ein adjustierbarer Regulator für das Instrument vorgesehen, welcher ein verbessertes Modell des Breguetschen Regulators ist. Sein Zweck ist ein doppelter: erstens alle kleinen Unregelmässigkeiten in der Schnelligkeit auszugleichen, zweitens den absoluten Wert der Zeit für eine jede Umdrehung zu berichtigen, wenn verschiedene Paare von Rädern benutzt werden, oder wenn die Elastizität der Federn im Laufe der Zeit sich verändert hat. Was den ersten Zweck betrifft, so muss hier bemerkt werden, dass der Regulator nur dann wirksam ist, wenn die Unregelmässigkeiten in dem Gange der Uhr, ganz unabhängig von dem Regulator, sehr geringe sind; wenn die Abweichungen zu gross sind, dann hat der Regulator gar keinen Zweck. Die Berichtigung der absoluten Werte der Schnelligkeit einer jeden Umdrehung wird folgendermassen ausgeführt: Wenn die Räder usw. des Instrumentes richtig gewählt sind, dann wird die endgültige Berichtigung gewöhnlich durch die Anwendung von biegsamen Spiralen eines gegebenen Materials und mit einer bestimmten Anzahl von Win-

dungen (beim Regulator) bewerkstelligt. Diese Berichtigung kann nur eine ungefähre sein und, was noch schlimmer ist, die vollkommene Adjustierung, wenn solche einmal ausgeführt ist, wird bestimmt nicht so bleiben, nachdem der Apparat für einige Zeit im Gebrauche war infolge der Veränderungen in der Biegsamkeit der Federn und der Wirkungen langsamer Oxydation, der Feuchtigkeit, Inanspruchnahme usw. In gleicher Weise steht bei der Verwendung von auswechselbaren Rädern die Schnelligkeit nicht im Verhältnis zu der Anzahl der Zähne an dem Rade, wie dies oft angenommen wird, da die Arbeit, welche nötig ist, um die Teile der Uhr und die Spindel in Bewegung zu setzen, nicht in direktem Verhältnisse zu der Schnelligkeit einer jeden Umdrehung steht, d. h. jedes Paar Räder muss seinen besondern Regulator haben, welcher für die gegebene Schnelligkeit speziell einzurichten ist. Um allen den obigen Anforderungen zu entsprechen, werden die Federn des Regulators in der in Fig. 2 dargestellten Weise befestigt, und die Spannung derselben kann, indem man die Schrauben d' und d'' dreht, in beträchtlicher Weise vergrössert oder vermindert werden; die Berichtigung der Schnelligkeit kann auf diese Weise mit der grössten Feinheit und ohne Schwierigkeit bewerkstelligt werden.

Am Ende des Querarms h' ist eine Schraube u angebracht, welche in Gemeinschaft mit der Mutter v ein Gegengewicht am Ende des Querarms bildet. Diese Einrichtung liefert ein adjustierbares und ausserordentlich genaues Mittel, um ein absolutes Gleichgewicht aller Teile der Spindel, während dieselbe in ihrer richtigen Stellung ist, zu sichern, und diese Spindel ist (ausser der Uhr) der einzige bewegliche Teil des Instruments. Dies ist auch ein Punkt von der höchsten Wichtigkeit bei Chronographen mit grosser Geschwindigkeit, da grössere Schnelligkeit nicht notwendigerweise einer entsprechend grössern Genauigkeit gleichkommt. Wenn eine Uhr verschiedene Teile eines Instruments in Bewegung setzt, so ist es nicht nur der Fall, dass die Uhr diese betreffenden Teile bewegt, sondern diese Teile bewegen auch die Uhr. Da es ausserordentlich schwierig ist, einen hohlen Cylinder herzustellen, dessen Wand durchaus von gleichmässiger Stärke ist, und es schon genügende Schwierigkeiten bietet, nur dessen Oberfläche genau stimmend zu erlangen, so ist der Zylinder nie oder beinahe nie in allen seinen Teilen vollkommen im Gleichgewicht, und seine Bewegungen tragen deshalb infolge des Trägheitsvermögens keinen gleichförmigen Charakter. Dies behindert den regelmässigen Gang der Uhr. In unserm Instrumente bilden die Teile f und f' selbst die Achse, und die zwei Querstücke h und h' mit der Mutter v bilden die Arme einer

Wage, die die Gewichte tragen, welche gegenseitig mittels der Schraube und der Mutter ausgeglichen werden.

Für die Genauigkeit der erlangten Spirale ist es von nicht geringer Wichtigkeit, dass dieses Resultat bei unserm Instrumente mittels eines einzigen beweglichen Teils erreicht wird, während es bei andern Instrumenten durch mehrere bewegliche Teile hervorgebracht wird, die, der Natur der Sache nach, nie in absolute Abhängigkeit voneinander gebracht werden können.

Wir kommen nun zu der Beschreibung unserer verbesserten Einrichtung zur Handhabung der Schreibfeder. Nach vielen Versuchen und Abänderungen wurde die folgende Einrichtung als die beste erkannt. Ein Winkelhebel ist am Ende des Querarms angebracht, und ein Arm desselben ist mittels eines starren Gliedes mit der Armatur A des Magneten verbunden, während der andere Arm in ähnlicher Weise durch das Achsenloch in dem Federarm mit dem die Feder tragenden Querstück in Verbindung steht. Das Ende des Federarms trägt einen kleinen Kreuzkopf, aus dem zwei Führungen g und g' dem Arm parallel hervorragen. Ein Querstück, mit dessen Mitte das horizontale Glied des Winkelhebels verbunden ist, gleitet auf diesen Führungen, und seine Bewegung wird durch die leichten biegsamen Federn s und s' reguliert. An das Querstück ist ein biegsamer Streifen, welcher die Schreibfeder trägt, befestigt. Der Druck, mit welchem die Feder auf den Zylinder wirkt, wird durch eine kleine Schraube a, die zwischen dem biegsamen Streifen und dem Querstück in Tätigkeit tritt, reguliert. In unserm neuesten Modell des Chronographen ist eine Vorrichtung angebracht, um die Feder von dem Zylinder in die Höhe zu heben, wenn das Papier gewechselt wird, so dass der Druck der Schreibfeder auf den Zylinder, wenn derselbe einmal festgestellt ist, immer genau der gleiche bleibt. Zu diesem Zwecke ist eine kleine Platte, welche die Schreibfeder mit der Schraube trägt, mittels eines Charniers an dem Querstück befestigt. Diese Einrichtung sichert einen sehr festen Halt für die Feder, macht Schwingungen des Federhalters zur Unmöglichkeit und hält die Feder bei allen Lagen der Spindel in genau der gleichen Entfernung von dem Zylinder (anstatt darauf zu ruhen), wodurch es möglich wird, die Feder so nahe an den Zylinder heranzubringen, als gerade nötig ist, um eine Spirale darauf zu zeichnen, d. h. mit der geringst möglichen Reibung. An den Arm, welcher die Feder trägt, kann ein Behälter, der eine beträchtliche Menge Tinte fasst, befestigt werden, und von diesem fliesst die Tinte nach der Feder durch ein einfaches Haarröhrchen oder eins, welches einen Baumwollfaden enthält. Infolge-

dessen wird die Feder nie trocken, und man braucht sie nicht häufig zu reinigen und mit frischer Tinte zu füllen.

Die Schreibfeder wird elektrisch in Bewegung gesetzt. Der Strom tritt bei der Klemmschraube T, welche in elektrischem Kontakte mit der Grundplatte des Instrumentes steht, ein, geht durch den Träger nach den Reibungsrädern, der Drehspindel, dem Elektromagneten, der Schraube und dann über die isolierte halbe Mutter nach der Klemmschraube T', welche von der Grundplatte des Instruments isoliert ist.

Ein weiterer hervorragender Grundzug in der Einrichtung unserer Registrierfeder ist der, dass die Feder gleichzeitig sowohl für die Registrierung wie für die Kalibrierung benutzt werden kann. Die Länge der zwei Führungen g und g' und die grosse Biegsamkeit der zwei biegsamen Federn s und s' gestatten der Feder, sich auf eine grosse Strecke auf den Führungen hin und her zu schieben, und zu diesem Zwecke muss auch der Elektromagnet i mittels seiner Schraube n gestellt werden. Indem wir die Klemmschrauben T und T' mit einer Batterie verbinden und das Pendel einer Uhr oder irgend welchen andern geeigneten Apparat zur Kalibrierung in dem Stromkreis benutzen, um Kontakte herzustellen, sind wir imstande, indem wir einen entsprechenden Widerstand einschalten, den Strom, welcher durch den Elektromagneten geht, so zu regulieren, dass wir für die Kalibrierung nur kleine Abweichungen der Feder von der normalen Spirale erhalten, und zwar, je nach Wunsch, jede Sekunde oder besser jede halbe oder ganze Minute. Wenn wir die Klemmschrauben T und T' gleichzeitig mit einer andern Batterie, welche den Strom in der gleichen Richtung sendet, und einem elektrischen Schlüssel oder automatischen Kontakt des Regenmessers, Anemometers, Schnelligkeitsmessers usw. verbinden, dann können wir die Spannung und den Widerstand so regulieren, dass wir einen gewünschten vermehrten Strom durch den Elektromagneten schicken und demgemäss eine passende grössere Abweichung der Schreibfeder von ihrem normalen Wege erlangen, wodurch die beobachteten oder verzeichneten Phänomene gleichzeitig registriert werden. Die für Kalibrierung, sowie für Registrierung der Phänomene erlangten Resultate können dann unmöglich miteinander verwechselt werden, selbst wenn beide Kontakte zufällig gleichzeitig ausgeführt wurden, da bei unserm Instrumente zwei Zwischenräume der Kalibrierung unmöglich als nur einer betrachtet werden können, und da die längere Linie der Registrierung von der kürzern der Kalibrierung nicht bedeckt werden kann. Hierdurch wird nicht nur ein zweites Gestell und eine zweite Feder erspart, sondern man erhält auch genauere Resultate, da wir

direkt auf einer und derselben Spirale und nicht auf zwei verschiedenen registrieren und kalibrieren, und demgemäss auch nicht nachträglich die Kalibrierung von der einen Spirale auf die andere zu übertragen haben. Für spezielle Zwecke, bei denen zwei verschiedene Arten von Phänomenen gleichzeitig zu registrieren sind, z. B. Wind und Regen, oder wenn zwei Beobachter gleichzeitig dasselbe Phänomen zu verzeichnen haben, wie z. B. den Durchgang eines Sternes bei astronomischen Arbeiten, kann das Instrument mit zwei Federn, die unabhängig arbeiten, versehen werden.

Die grosse Regelmässigkeit und Vollkommenheit in der Bewegung der Spindel bei unserm Chronographen, die in der oben beschriebenen Weise erlangt wird, ist am klarsten ersichtlich aus der Tatsache, dass nicht der geringste Laut (abgesehen von dem Geräusch, das von dem Schwungblatte des Regulators ausgeht) gehört werden kann, wenn das Instrument im Betriebe ist, während man bei Instrumenten älterer Modelle mit gleicher Schnelligkeit rauhe Töne sowohl in der Uhr als auch in andern Teilen der Instrumente vernimmt, welche auf Unregelmässigkeiten in der Bewegung hindeuten.

In Fig. 2 ist das vertikale Modell unseres Chronographen dargestellt. Die Grundzüge und Einzelheiten sind hier dieselben wie bei dem horizontalen Modell, und die letztern sind auch mit den gleichen Buchstaben bezeichnet. Bei diesem Modell ist die Spindel (ff') mit dem die Bewegung mitteilenden Ende nach oben gerichtet, während dem Gewicht der die Feder tragenden Teile von der halben Mutter (S) an dem Zylinder das Gegengewicht gehalten wird.

Eine genaue Zeichnung dieses Teiles ist in Fig. 3 gegeben: es ist eine mit Charnier versehene Zwicke, die mit einer Feder und einer Einschiebschraube versehen ist und dazu dient, die Spindel (f') in Betriebsverbindung mit der halben Mutter zu halten. Der Antrieb wird durch Zahnräder, die durch den Träger (β) gehalten werden, bewirkt, und das konische Rad läuft auf Kugellagern, wie dies im einzelnen in Fig. 4 dargestellt ist. Die Einrichtung des die Feder tragenden Apparates ist ähnlich der für das horizontale Modell des Instrumentes beschriebenen, und die elektrischen Verbindungen sind in ihren Grundzügen ebenfalls die gleichen.

Das vertikale Modell ist eine Verbesserung des horizontalen, wenn dasselbe auch gewöhnlich kleiner angefertigt wird, da es ein kontinuierliches Ablesen der Eintragungen auf dem Zylinder gestattet, keine so vorsichtige Handhabung nötig macht, leichter genau zu konstruieren ist und bessere Resultate ergibt.

Wenn die ganze Spirale fertig ist, bleibt das Instrument von selbst, d. h. automatisch stehen. Bei dem horizontalen Modell heben wir dann die Spindel (f—f') aus der halben Mutter (s) und schieben sie durch die Nabe des Zahnrades (k) in ihre frühere Lage zurück, indem wir erst den Regulator mittels (γ) einhalten. Bei dem Vertikalen öffnen wir die Zwicke (γ), lösen die Schraube der Spindel von der halben Mutter und schieben dieselbe in ihre frühere Lage hinauf.

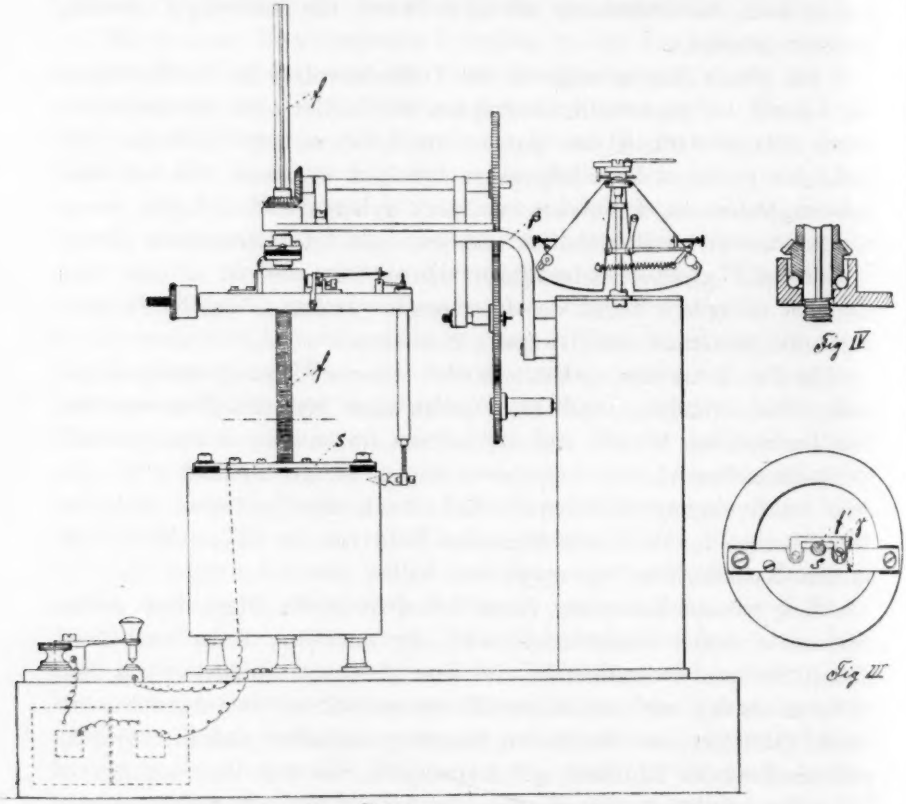


Fig IV

Fig III

Fig II

Beide Modelle können jederzeit in Bewegung gesetzt oder angehalten werden, indem man den Regulator anhält oder frei gibt.

Während kostbare und umständliche Einrichtungen zur Kalibrierung in jeder Sekunde für Instrumente mit rotierendem Zylinder unumgänglich notwendig sind, bedürfen wir, um unser Instrument für sehr genaue Arbeiten zu kalibrieren, nur einer gewöhnlichen $^1/_5$"- oder $^1/_{10}$"-Taschenuhr und eines elektrischen Schlüssels, und wir brauchen die

Kalibrierung nur in längern Zwischenräumen, z. B. in jeder Minute auszuführen (während wir gleichzeitig unsere Untersuchungsbeobachtungen machen); ferner ist es nicht einmal nötig, den absoluten Wert einer Umdrehung genau zu regulieren, da wir nur einen Faktor zu benutzen haben. Der gleiche Fehler oder nahezu der gleiche Fehler in der Wertbestimmung fällt auf eine Minute anstatt auf eine Sekunde, und die in dieser Weise erlangten Resultate sind viel genauer und zufriedenstellender. Da keine Arbeit ohne einen entsprechenden Kraftaufwand ausgeführt werden kann, so begünstigt irgend eine Extraarbeit der Feder, die auf die Kalibrierung verwendet wird, keineswegs die Genauigkeit der erlangten Resultate, und es ist von grossem Vorteil, dass wir imstande sind, eine häufige Kalibrierung zu vermeiden.

Wir haben bisher mit einer grossen Anzahl von Einrichtungen zur Kalibrierung, von denen einige sehr kompliziert und schwierig waren, Versuche gemacht. Die grosse Genauigkeit und Regelmässigkeit in der Bewegung der Schreibfeder, sowie auch die grosse Länge der Spirale machen unser vertikales Instrument zu einem sehr handlichen Apparat für die Kalibrierung anderer Instrumente mit rotierendem Zylinder, wenn solche angesichts der Art der Untersuchung trotz ihrer Ungenauigkeit in Anwendung kommen müssen. Hierzu ist es nur nötig, an die Achse des rotierenden Zylinders ein passendes Rad mit Vorsprüngen zu befestigen, welches so oft, wie erwünscht, elektrische Kontakte auslöst.

Die Genauigkeit des Instruments als Zeitmesser und die Länge der Spirale gestattet die Verwendung desselben für alle möglichen wissenschaftlichen Zwecke; in erster Linie in physikalisch-chemischen, physikalischen, physiologischen und meteorologischen Untersuchungen, sowie die Verwendung desselben für viele technische Zwecke, z. B. können wir ein bedeutend genaueres Anemometer, Geschwindigkeitsmesser usw. erhalten einfach dadurch, dass man eine entsprechende Abänderung nur in den Hilfsinstrumenten macht, damit die Registration der Phänomene öfters als bisher stattfindet. Wir werden dies nun an den zwei erwähnten Instrumenten, dem Anemometer und dem Geschwindigkeitsmesser veranschaulichen.

Das Anemometer gibt die Anzahl der Meilen an, die der Wind in der Zeiteinheit durchläuft, d. h. $\frac{F}{t}$. Bei den bis jetzt im Gebrauche stehenden Instrumenten werden gewöhnlich zwei Uhren gebraucht, von denen die eine den Cylinder mit der Geschwindigkeit von einer Umdrehung in 24 Stunden (dies gibt t an) bewegt, während die andere

die Schreibfeder hebt und fallen lässt, wodurch die Linie für die Kontakte mehrere Male ausgedehnt wird (dies gibt F an). Da die Linie für die Zeit sehr kurz ist, so ist t sehr fehlerhaft, daher muss $\left(\frac{F}{t}\right)$ auch fehlerhaft sein. Mit unserm Instrument machen wir einen Kontakt auf unserer Spirale für, sagen wir, jede F Meilen Wind. Die Spirale ist ungefähr fünfzigmal so lang als bei den gewöhnlichen Instrumenten und wird sowohl für die Zeitangabe als auch für die Kontakte benutzt. Die Länge der Linie ist ungefähr zehnmal so gross für F und etwa fünfzigmal so gross für t.

Der Geschwindigkeitsmesser hat die Anzahl der Umdrehungen (eines Elektromagneten, einer Dynamo-, einer Gasmaschine, eines Motorwagens usw.) in der Zeiteinheit, d. h. $\frac{S}{t}$, anzuzeigen. Bei allen jetzt im Gebrauche stehenden Instrumenten wird die Zeit durch einen rotierenden Zylinder angezeigt. Die Zeitangabe (t) ist unrichtig, besonders wenn grosse Streifen Papier von Trommeln auf- und abgerollt und von einer Uhr gezogen werden. Die Anzahl der Umdrehungen wird durch ein sich hebendes Schwungblatt gegeben; diese (S) ist wiederum unrichtig, weil das Steigen des Schwungblattes nicht in direktem Verhältnis zur Geschwindigkeit steht. Sodann schreibt die Feder nicht in gerader Linie, sondern im Bogen. Das Resultat ist, dass wir nur die ungefähre Grösse der Geschwindigkeit, aber kein quantitatives Mass derselben erhalten, und infolge des Dazwischentretens von zu vielen Fehlerquellen besitzen wir auch kein Mittel, die Resultate für die Geschwindigkeit zu korrigieren. Mit unserm Instrument können wir einen Kontakt, sagen wir für je eine, zehn oder hundert Umdrehungen auslösen. Die Entfernungen zwischen den Kontakten der Spirale auf Papier, welches in mm liniiert ist, um das Ablesen der Zeit zu ermöglichen, geben auf einen Blick den Charakter der variierenden Geschwindigkeit, und dieselbe Einheit (S) durch die Entfernungen zwischen zwei Kontakten geteilt, in mm gelesen, gibt genau die Geschwindigkeit zwischen den Zeitabständen, die auf dem Papier verzeichnet sind.

Die grössere Länge der Spirale gestattet uns also, die Variationen der Phänomene öfters und mit grösserer Genauigkeit zu beobachten, und die Natur der studierten Erscheinungen genauer zu verfolgen.

London, August 1905.

Solarisation in Bromsilberschichten.

Von

Herman Weisz.

(Mit einer Figur im Text und Tafel IX.)

Licht übt auf photographische Schichten eine bekannte Wirkung aus: Bringt man die empfindliche Schicht nach der Belichtung in den Entwickler, so wird Schwärzung der belichteten Stellen derselben bewirkt. Im allgemeinen entspricht die intensivere Schwärzung einer intensivern oder längern Belichtung.

Unter „Solarisation" wird die auffällige Erscheinung verstanden, dass Zunahme der Belichtung nicht immer Zunahme der Schwärzung im Entwickler entspricht. Mit steigender Belichtung wächst die Schwärzung nicht unbegrenzt. Sie erreicht ein Maximum bei einem gewissen Betrage von Lichtenergie; von da an bewirkt weiteres Licht Abnahme der Schwärzung im Entwickler.

Wird dieselbe Platte mit Licht verschiedener Intensität gleich lange bestrahlt — wie es bei jeder photographischen Aufnahme der Fall ist —, so kann demnach in den bestbeleuchteten Bildstellen das dem Schwärzungsmaximum entsprechende Lichtquantum bereits überschritten, in den schwachbeleuchteten aber noch nicht erreicht sein. Eine so belichtete Platte „kehrt im Entwickler um", sie erscheint an den intensivst beleuchteten Bildstellen weniger geschwärzt als an den schwachbeleuchteten.

Photographiert man z. B. eine Landschaft, belichtet, je nach der Plattensorte, 1000—10000mal länger als zur normalen Bilderzeugung nötig ist — unter gewöhnlichen Umständen also 10 Minuten bis 1 Stunde lang —, und entwickelt, so wird man eine mehr oder weniger vollständige „Umkehrung" des Negativs erhalten. Der Himmel, weisse Häuser werden durchsichtig, Schattenpartien, Bäume aber gedeckt erscheinen. Man erhält, kurz gesagt, auf diesem Wege ein mehr oder weniger vollkommenes Positiv.

Die Bezeichnung „Solarisation" wird für gewöhnlich nicht auf die beschriebene Bildumkehrung durch Überbelichtung mit folgender Entwicklung beschränkt. Man bezeichnet allgemein jede der häufigen Er

scheinungen, bei denen „Umkehrung“ auftritt, als „Solarisation“. Man spricht von Solarisation sowohl, wenn eine Platte umkehrt, die anentwickelt und noch im Entwickler hellem Tageslicht ausgesetzt wird, als auch wenn eine erst mit Röntgenstrahlen, dann mit Lampenlicht bestrahlte Platte als Gesamtwirkung Subtraktion der Einzelwirkungen zeigt, und andere mehr.

Die vorliegende Arbeit wird sich indessen ausschliesslich mit der geschilderten Solarisation durch Überbelichtung beschäftigen, ohne Vermutungen darüber anzustellen, ob und inwiefern andere Solarisationserscheinungen analoge Ursachen haben mögen. Solche Vermutungen könnten wegen mangelnder experimenteller Tatsachen zurzeit nur sehr unsicher ausfallen.

Wir beschäftigen uns also mit Solarisation durch nicht unterbrochene Überbelichtung[1]) mit folgender Entwicklung und betonen gleich anfangs, dass sich die ganze Erscheinung aus Belichtung und Entwicklung zusammensetzt[2]): Die entsprechend (1000—10000 selbst 100000mal) überexponierte Bromsilbergelatineplatte zeigt nach Beendigung der Exposition das auf ihr entworfene Bild (je nach Sorte, Belichtungsdauer, Feuchtigkeit) deutlicher oder weniger deutlich direkt sichtbar. Dieses, nach der Belichtung direkt sichtbare Bild ist niemals solarisiert, sondern stets und auf allen photographischen Platten und Papieren normal. Wird die Platte aber in den Entwickler gebracht, so überholen die schwachbelichteten und sichtbar weniger geschwärzten Bilderstellen die stark belichteten und sichtbar stärker geschwärzten. Dieses ist das Bild der Erscheinung, deren Untersuchung sich die vorliegende Arbeit zur Aufgabe macht.

Die Erscheinung wird noch auffälliger dadurch, dass fortgesetztes Belichten eine abermalige Umkehrung des Bildes zu bewirken scheint. Janssen fand bei diesbezüglichen Versuchen, dass aufeinanderfolgen: das gewöhnliche Negativ; ein erstes Positiv; dazwischen ein Zustand, in dem die Platte gleichmässig dunkel[3]) ist, ein erster neutraler Zustand;

---

[1]) Intermittierende Belichtungen werden von Betrachtung und Versuch ausgeschlossen. [2]) Die Entwicklung ist bei allen andern Arten von Solarisation nicht minder wesentlich.

[3]) Ein Zustand, in welchem die ganze Platte tatsächlich gleichmässig dunkel ist, wird im allgemeinen nur eintreten können, wenn nicht mehr als zwei Intensitätsunterschiede vorhanden sind, etwa, wenn die eine Plattenhälfte frei, die andere unter Rauchglas belichtet wird. Sind mehr als zwei Intensitätsunterschiede vorhanden, so wird zwar im allgemeinen keine gleichmässige Verdunklung eintreten, wohl aber ein Zustand, in dem die Kontrastunterschiede ein Minimum aufweisen. Dasselbe gilt für die andern „neutralen Zustände“.

ein zweites Negativ; zwischen diesem und dem ersten Positiv ein neutraler Zustand, in welchem die Platte gleichmässig hell ist. Janssen[1]) sah noch das zweite Negativ in einem dritten „dunkeln" neutralen Zustand verschwinden.

A. und L. Lumière[1]) konnten nur das erste Positiv, den zweiten „hellen" neutralen Zustand aber selbst bei Anwendung von Refraktoren nicht wieder erhalten.

Guébhard[2]) findet in Übereinstimmung mit Stehelin-Scheurer und M. C. Bennett[3]) folgenden Verlauf der charakteristischen Kurve der Platte („Vitrose Lumière"): Schwärzung, Schwärzungsmaximum, Minimum, Wiederansteigen. Er hält, bis auf eingehendere Durcharbeitung des Versuchsmaterials, ein zweites Maximum, vielleicht flacher als das erste, und noch ein zweites Minimum für wahrscheinlich.

Das Gesamtbild der Erscheinung lässt, ohne dass es nötig scheint, auf die speziellen Erklärungsversuche schon hier einzugehen, von vornherein Übereinanderlagerung zweier unabhängiger Prozesse erwarten, von denen der eine Schwärzung im Entwickler bewirkt, der andere verhindert. Beide Prozesse müssen sich während der Belichtung abspielen. Ein und derselbe Entwickler schwärzt ja eine kurz belichtete Platte, während er eine länger belichtete nicht schwärzt. Man kann also nicht anders, als die Ursache der Entwickel-, bzw. der Nichtentwickelbarkeit, abgesehen von jeder speziellen Vorstellung über den Entwicklungsvorgang selbst, in die vorangehende Belichtung verlegen.

Einer Untersuchung, die sich mit dem Solarisationsphänomen beschäftigen wollte, war demnach der Weg gewiesen. Es galt zunächst über den ersten der beiden Prozesse, den, der Schwärzung im Entwickler bewirkt, ins Klare zu kommen. War dies gelungen, so blieb als die schwierigere Aufgabe noch der zweite Prozess zu untersuchen, der von dem ersten untrennbar ist und nur mit ihm zusammen untersucht werden kann.

Zur Lösung des ersten Teiles des gestellten Problems konnte, wie wir glauben, eine sachgemässe Bearbeitung der in der Literatur vorhandenen, zum Teil wenig bekannten Angaben genügen. Erst im zweiten Teile haben wir selbständig experimentiert.

---

[1]) Eder, Handbuch **3**, 78.
[2]) Journal de Physique (4) **4**, 345; Mai 1905.
[3]) Brit. Journ. of Photogr. 1878.

I. „Normales latentes Bild" in Bromsilberschichten.

Der erste der beiden Prozesse, von dem in diesem Teile der Arbeit gehandelt werden soll, ist demnach jener, der jeder gewöhnlichen photographischen Aufnahme zugrunde liegt: Belichtung der Platte mit folgender Schwärzung derselben im Entwickler. Unter Belichtung schlechthin wird hier eine Belichtung solcher Art verstanden, dass das grösste, während der Exposition wirksame Lichtquantum unter jenem liegt, welches dem Maximum der Schwärzung der Platte zugeordnet ist. Dann resultiert im Entwickler eine (nahezu) kontrastrichtige Abbildung der tatsächlich wirksam gewesenen Lichtintensitäten. Eine solche Belichtung soll eine „normale", ein durch normale Belichtung gewonnenes Bild, ein „normales (Negativ)" heissen.

Auch dieser Prozess setzt sich also aus Belichtung und Entwicklung zusammen. Die Untersuchung desselben wird demgemäss abermals in zwei Teile zu zerfallen haben, von denen der eine den Vorgang während der Belichtung, der andere den Entwicklungsprozess beschreiben wird.

a. Die Substanz des „normalen latenten Bildes".

Die Veränderung, welche eine normale Belichtung in der Schicht hervorbringt, wird als „latentes Bild" bezeichnet, und zwar deshalb, weil sie im allgemeinen für das Auge nicht direkt wahrnehmbar ist. In diesem Sinn wird zwischen „direkter photographischer Schwärzung" und „latentem Bild" unterschieden. Unter „direkter photographischer Schwärzung" wird die sichtbare Dunklung des Halogensilbers am Licht verstanden.

Diese Unterscheidung ist nicht sachgemäss.

In der Analyse bedient man sich einer oder mehrerer chemischer Reaktionen zur „Erkennung" eines Stoffes und bezeichnet auf Grund eines allgemeinen Gesetzes zwei Stoffe als identisch, wenn sie in wenigen Eigenschaften (ihrem Verhalten gegen einige Reagenzien) übereinstimmen (Ostwald).

Tatsächlich trifft dies für das „latente Bild" und die „direkte photographische Schwärzung" zu. Sie verhalten sich gegen physikalische[1]) und chemische[1]) Entwicklung, gegen Fixiernatron und Ausbleichlösungen gleich, weshalb sie als identisch zusammengesetzt bezeichnet werden müssen. Die „direkte photographische Schwärzung" ist so lange „latent" als sie unter der Schwelle der Gesichtsempfindung liegt, und steigt,

[1]) An geeigneter Stelle das Nähere.

ohne dass sich an ihren Eigenschaften etwas änderte, über die Schwelle zur Sichtbarkeit empor.

Es muss betont werden, dass sich auf manchen photographischen Schichten (Bromsilbergelatine) die direkte photographische Schwärzung vom normalen latenten Bild unterscheidet. Bromsilbergelatine ist fast immer längst solarisiert, ehe sich die direkte photographische Schwärzung überhaupt zeigt. Der charakteristische Unterschied besteht aber hier in der Entwickel-, bzw. Nichtentwickelbarkeit und hat mit der Sichtbarkeit oder Unsichtbarkeit nichts zu schaffen.

Was im folgenden demnach über das latente Bild gesagt werden wird, wird für die direkte photographische Schwärzung, deren chemische Entwickelbarkeit vorausgesetzt, gleichfalls Geltung haben.

Was ist, woraus besteht nun das latente Bild?

Wollte man hierauf eine erschöpfende Antwort geben, so müsste diese nicht nur das latente Lichtbild, von dem bisher die Rede war, sondern alle andern latenten Bilder, die auf photographischen Schichten erhalten worden sind, in die Betrachtung einbeziehen. Wer nämlich die photographische Literatur, seit der Mitte des vorigen Jahrhunderts etwa, auch nur flüchtig durchsieht, wird der Empfindung nicht wehren können, dass die photographische Platte auf fast alles mit Schwärzung reagiert. Wärme, dunkle elektrische Entladung, Funken, Druck, Magnetismus, Ozon, Wasserstoffperoxyd, Persulfate, nach Schaum Essigsäure, Kohlensäure, Chloroform (?) wirken auf die Platte schwärzend ein, von den Ergebnissen der neuen und neuesten Strahlenforschung zu schweigen.

Zwar enthält die ältere Literatur, soviel wie wir wissen, Tatsachen, die verbieten würden, alle diese latenten Bilder mit den latenten Lichtbildern zu identifizieren[1]), nicht, wohl aber die neuere. Wenigstens

[1]) Nach obigem geben starke Oxydationsmittel (H_2O_2, O_3, Persulfat) latente Bilder, die mit dem latenten Lichtbild identisch sein sollen. Für dieses wird anderseits gezeigt werden, dass es aus einem Reduktionsprodukt des Bromsilbers besteht. Es fragt sich, wie starke Oxydationsmittel auf Bromsilber reduzierend einwirken können. Dies wird leicht verständlich, sobald man es mit Emulsionen zu tun hat, deren Bindemittel Amidogruppen enthält. Es ist ja bekannt, dass aus Silber-Ammoniaklösungen Silber durch Oxydationsmittel, Chlorwasser z. B., gefällt wird. Hierbei bildet sich eine wirksame Zwischenstufe (z. B. NH_2OH), durch welche die Lösung reduziert wird; siehe Luther und Schilow, Diese Zeitschr. **46**, 777 (1904); Schilow, Diese Zeitschr. **42**, 652 (1903). Selbst für bindemittelfreie Schichten, für welche Schaum und Braun gleichfalls Entwickelbarkeit nach Einwirkung von H_2O_2, O_3, Persulfat, gefunden haben, versagt diese Vorstellungsweise nicht. Ozon kann wie H_2O_2 durch Reduktion von Sauerstoff entstehen, also zu O_2 oxydiert werden. Siehe Luther, Diese Zeitschr. **36**, 394 (1901) und Luther und Inglis, Diese Zeitschr. **43**, 217 (1903).

zeigen die Arbeiten von Wood[1]) und Luther und Uschkoff[2]), dass sehr kurze elektrische Entladungen (unter $^1/_{1000}$ Sekunde) und Röntgenstrahlen spezifisch andere Wirkungen auf die Platte ausüben als Licht, wenn sie auch vorderhand nicht zu beantworten vermögen, welcher Art diese sind. Zurzeit scheint es also nicht möglich, die Frage nach der Natur des latenten Bildes allgemein zu beantworten.

Die Beschränkung der Untersuchung auf die Solarisation durch Überbelichtung gestattet indessen hier eine weitere, die Beschränkung auf das latente Lichtbild. Wir beschäftigen uns im folgenden ausschliesslich mit dem latenten Lichtbild auf Chlor- und Bromsilber, welches bisher allein näher untersucht worden ist.

Das latente Lichtbild ist bisher im wesentlichen zweifach zu beschreiben versucht worden, als physikalische und als chemische Veränderung des Halogensilbers im Licht.

Für die physikalische Veränderung sind als „Kristallisations"-, „Monomerisations"-, „Zerstäubungstheorie" Carey Lea[3]), Lagermac[4]), Hurter und Driffield[4]), Bredig[4]) eingetreten.

Als chemische Veränderung wurde vielleicht zuerst von Choiselat und Ratel[5]) (1843), später von Young, Davanne und Bayard, Fothergill, Hardwich (1858—1863), Russel[6]) (1865) Reduktion des Bromsilbers gefasst.

Die physikalische Theorie des latenten Lichtbildes wird, abgesehen von den sonstigen Tatsachen, die schwer mit ihr zu vereinen sind, z. B. Zurückbleiben von Silber beim Ausfixieren einer belichteten Platte, genügend durch die Tatsache widerlegt, dass es Luther[7]) gelang, die Halogenkonzentrationen zu bestimmen, mit welchen verschieden stark belichtetes Chlor-, resp. Bromsilber im Gleichgewicht ist. Gleichzeitig beweist dieselbe Tatsache unwiderleglich, dass das latente Lichtbild aus irgend einem chlor-, resp. bromärmern Reduktionsprodukt des Chlor-, Bromsilbers besteht.

Als Substanz des latenten Lichtbildes kommen demnach in Frage: Silber, Silbersubbromid Ag_2Br, feste Lösung von Silber in Subbromid,

---

[1]) Phil. Mag. (6) **6**, 577 (1903).
[2]) Physik. Zeitschr. **4**, 866.
[3]) Photogr. Archiv 1865—1867, zitiert nach Eder, Handbuch **2**, 42.
[4]) Siehe die Zusammenstellung bei Schaum, Arch. f. wiss. Photogr. 1900. 10.
[5]) Eder, Handbuch **2**, 42.
[6]) Eder, Handbuch **2**, 31.
[7]) Diese Zeitschr. **30**, 628 (1899).

von Silber in Bromid, von Subbromid in Bromid, und es bleibt zunächst auch die Möglichkeit nach anderer Proportion zusammengesetzter Verbindungen, etwa eines $^3/_4$ Bromids.

Für das Silber als Substanz des latenten Lichtbildes ist Abegg eingetreten[1]) und gab so Anlass zu einer Diskussion dieser Frage[2]), auf die wir weiter nicht eingehen wollen, da sich durch einen überaus einfachen, bisher nur in Heyers Dissertation[3]) veröffentlichten Versuch Luthers die Frage entscheiden lässt: Luther brachte in einem unten geschlossenen Glasröhrchen einen Silberspiegel an, füllte Bromsilber auf den Boden, schmolz zu und setzte dem Tageslicht aus. Das Bromsilber schwärzt sich, gleichzeitig wird der Silberspiegel angegriffen und färbt sich violett. Es ist thermodynamisch unmöglich, dass in dem betrachteten System metallisches Silber zu Bromsilber oxydiert wird, während zugleich identisches Bromsilber in identisches metallisches Silber übergeht. Das geschwärzte Produkt, welches aus Bromsilber im Lichte entsteht, kann also nicht gewöhnliches Silber sein. Es bliebe denkbar, dass in Gelatineplatten durch Wirkung der Gelatine die Reduktion bis zum Silber fortschreitet, (was bei Gegenwart von Silbernitrat, -citrat usw. wohl sicher der Fall ist), später wird sich jedoch zeigen, dass bindemittelfreie und Gelatineplatten so grosse Analogie in ihrem Verhalten aufweisen, dass dieses Resultat unbedenklich auf dieselben übertragen werden darf. Der sogenannte „Silberkeimversuch" — Kratzen, Berühren der Schicht mit einem Silberdraht oder sonst Einbringen von Silber in die Schicht und Sehen, ob sich das Silber entwickeln lässt — beweist, selbst wenn er gelingt — und dies ist einige Male behauptet und wieder geleugnet worden — für die „Silberkeimtheorie" nichts entscheidendes. Denn, wenn sich Silber in der Schicht auch entwickeln lässt, so muss deswegen das latente Bild doch nicht Silber sein. Es sei gestattet vorauszuschicken, dass nicht bloss Silberkeime, sondern auch Keime metallischen Goldes, Platins, Schwefelsilbers und noch andere sich sowohl in bindemittelfreier Schicht, als auch in Gelatineplatten entwickeln lassen, ohne dass nach obigem das latente Bild deswegen Silber wäre.

---

[1]) Urheber der „Silberkeimtheorie" sind Scheele (1777) und Arago (1839), der „Subhaloidtheorie" wahrscheinlich Choiselat und Ratel (1843); vergl. Eder, Handbuch **2**, (2. Aufl.) 110 und Photogr. Korr. 1899, 276.

[2]) Schaum, Archiv f. wissenschaftl. Photographie 1899, 139; 1900, 9; Merkator, ebendas. 1899, 199; Liesegang, ebendas. 1900, 263; Schuhmann, ebendas. 1899, 153; Luther, ebendas. 1899, 272, Eder, Photogr. Korr. Nov. 1899.

[3]) Untersuchungen über das hypothetische Silbersubchlorid: Inaug.-Dissertation. Leipzig bei Glausch 1902.

Von Belang für die Frage nach Existenz und Eigenschaften des Subchlorids, resp. des Subbromids sind die bereits oben erwähnten Arbeiten von Luther und Heyer und eine Arbeit von Baur[1]), sowie ihre Ergänzung[2]), deren Ergebnisse im folgenden skizziert seien.

Luther begründete zunächst auf thermodynamischem Wege die Folgerung: Die E. K., welche Silber zu Chlorsilber oxydiert, ist das arithmetische Mittel zwischen jener, welche Silber zu Subchlorid, und jener, welche Subchlorid zu Chlorid oxydiert. Ferner: Subchlorid ist stabil, d. h. es bildet sich freiwillig aus Silber und Chlorsilber, wenn besteht: Die E. K., welche Subchlorid zu Chlorid zu oxydieren vermag, ist grösser als die, welche Silber zu Subchlorid oxydiert:

$$\pi_{Ag_2Cl \rightarrow AgCl} > \pi_{Ag \rightarrow Ag_2Cl} \quad \text{(Schema I)}.$$

Subchlorid ist instabil, oder: Subchlorid zerfällt freiwillig in Silber und Chlorid, wenn besteht: Die E. K., welche Subchlorid zu Chlorid zu oxydieren vermag, ist kleiner als die, welche Silber zu Subchlorid oxydiert:

$$\pi_{Ag_2Cl \rightarrow AgCl} < \pi_{Ag \rightarrow Ag_2Cl} \quad \text{(Schema II)}.$$

Unabhängig von der Lage dieser Oxydationspotentiale besteht die obige Beziehung:

$$\pi_{Ag \rightarrow AgCl} = \frac{\pi_{Ag \rightarrow Ag_2Cl} + \pi_{Ag_2Cl \rightarrow AgCl}}{2}.$$

Demnach fällt die Frage nach der Stabilität des Silbersubchlorids mit der Frage nach der Grösse der geschilderten Oxydationspotentiale zusammen.

Luther versetzte eine gewogene Menge Silberpulver unter $^1/_{10}$-norm. Salzsäure unter Schütteln und Lichtausschluss nach und nach mit gemessenen Mengen Chlorwasser und mass nach jedesmaligem Zusatz die E. K. an einer eingetauchten Platinelektrode gegen die Kalomelelektrode.

Er erhielt die nebenstehende Tabelle.

Dann liess er Chlorsilber am Licht anlaufen und bestimmte die E. K., welche sich an einer Platinelektrode einstellt, die in ein Gemisch von so geschwärztem Chlorsilber, hellem Chlorsilber, $^1/_{10}$-norm. Salzsäure tauchte, auf indirektem Wege nach einer Ausbleichmethode und fand dieselbe zu $-1{\cdot}44$ Volt.

In der ersten Versuchsreihe bleibt das Potential zunächst nahezu konstant, bis es an der Stelle 50 Äquivalente Chlor auf 100 Silber einen plötzlichen Sprung aufweist, der die Existenz einer neuen Phase, des Subchlorids, unzweifelhaft anzeigt.

[1]) Diese Zeitschr. **45**, 613 (1903). [2]) Eders Jahrbuch **1904**, 609.

Äquivalente *Cl* auf 100 Äquivalente Silber	E. K. Silber + Chlor	Dauer des Schüttelns, bis die E. K. konstant geworden zu sein schien
0	— 0·55 Volt	—
10·1	— 0·57	8 Stunden
23·0	— 0·59	16 „
34·3	— 0·61	4 „
45·1	— 0·63	20 „
55·1	— 1·51	2 Tage
64·8	— 1·51	5 „
75·3	— 1·47	10 „
85·4	— 1·39	14 „
96·3	— 1·45	22 „
105	— 1·61	10 „

Da von 0 bis 100 Mol-% Chlor nur ein Knickpunkt gefunden wurde und innerhalb der allerdings grossen Versuchsfehler keine Andeutung für einen zweiten vorhanden ist, besteht keine weitere Verbindung vom Typus etwa eines $^3/_4$ Chlorids.

Wenn feste Lösungen unterhalb oder oberhalb des Punktes 50 Äquivalente Chlor 100 Silber vorhanden sind, so muss sich ihre Existenz durch ein langsames Steigen des Potentials, durch schiefe Treppen anzeigen. Luther hat, obgleich er steigende Potentiale erhielt, davon abgesehen, sie auf Vorhandensein fester Lösungen zu deuten, und dieselben den bei seinem Verfahren unvermeidlichen grossen Versuchsfehlern zugeschrieben.

Endlich stimmt der Mittelwert des Potentials nach dem Knickpunkt, — 1·45 Volt mit dem Wert der zweiten Versuchsreihe, — 1·44 Volt, der an lichtgeschwärztem Chlorsilber gefunden war, so gut überein, dass Luther den Schluss zog: das am Licht geschwärzte Chlorsilber ist Subchlorid.

Aus den Zahlen der ersten Versuchsreihe ergibt sich bei Gegenwart von $^1/_{10}$-norm. Chlorion:

$$\pi_{Ag \to Ag_2Cl} = -0{\cdot}55 \text{ Volt}$$
$$\pi_{Ag_2Cl \to AgCl} = -1{\cdot}45 \text{ „}$$

demnach nach (III):

$$\pi_{Ag \to AgCl} = -\frac{0{\cdot}55 + 1{\cdot}45}{2} = -1{\cdot}0 \text{ Volt},$$

wonach Schema I erfüllt ist, und Subchlorid sich aus Silber und Chlorid freiwillig bildet.

Baur näherte sich demselben Problem auf einem zunächst unabhängigen Wege, indem er von der Tatsache ausging, dass am Licht angelaufenes Chlorsilber das Spektrum farbenrichtig abbildet, und die Bedingungen untersuchte, unter denen Farbenempfindlichkeit auftritt.

Er versetzte kolloidales Silber nach und nach mit gemessenen Chlormengen und fand, dass Gemenge, welche weniger als 50 Äquivalente Chlor auf 100 Silber enthielten, nicht farbenempfindlich waren, solche, die mehr als 50 Mol-% Chlor enthielten, waren es. Es zeigt sich demnach an dieser Stelle abermals eine Unstetigkeit in den Eigenschaften, welche die Existenz der Phase Subchlorid anzeigt.

Baur wiederholte in der Absicht, zu untersuchen, ob seine farbenempfindlichen Gemenge, die er Photochloride nannte, feste Lösungen von Subchlorid in Chlorid seien oder nicht, Luthers Ausbleichversuche ohne zuverlässiges Resultat. Neue Versuche nach derselben Richtung ergaben das Folgende: Baur brachte Photochloride verschiedener Zusammensetzung unter normale KCl-Lösung, tauchte eine Platinelektrode ein und mass in verschlossenem Gefäss gegen die Normalelektrode. Nach einem halben Jahr erhielt er die in der folgenden Tabelle zusammengestellten Zahlen, die sich nicht mehr merklich änderten:

Tabelle 1.

Zusammensetzung des Photochlorids. Molprozente Cl_2	Potential in Volt
43·5	— 0·551
55·5	— 0·819
65·4	— 0·837
72·9	— 0·863
75·2	— 0·863
83·2	— 0·880

Wenn man annimmt, dass das Gleichgewicht selbst nach so langer Zeit noch nicht eingestellt ist, würden diese Werte die untere (weniger „oxydierende") Grenze der wahren Gleichgewichtswerte darstellen, falls sich nicht Nebenvorgänge an der Elektrode oder die Vorgeschichte derselben in nicht kontrollierbarer Weise bemerklich machen.

Zur Bestimmung derselben Potentiale schlug Baur noch einen zweiten Weg ein. Er setzte zu der kolloidalen Lösung des Photochlorids ein Oxydationsmittel bekannten Potentials im Unterschuss. Das Oxydationsmittel wird reduziert, während Subchlorid zu Chlorid oxydiert wird: es stellt sich ein Gleichgewicht ein. Dieses entspricht z. B. für eine Ceri-, Cerolösung als Oxydationsmittel dem Vorgang:

$$Ag_2Cl + Cl' + Ce'''' \rightleftarrows 2\,AgCl + Ce'''.$$

Unter der Annahme, dass dieses Gleichgewicht sich einstellt, ehe die kolloidale Photochloridlösung ausflockt, ist nunmehr das an einer eingesenkten Elektrode leicht messbare Potential der Ceri-, Ceromischung identisch mit dem Potential $Ag_2Cl\,|\,AgCl$.

Baur verwendete eine Ceri-, Cerolösung, eine Chromat-, Chromilösung, eine Ferri-, Ferrolösung und achtete darauf, dass die Gemische nach dem Zusatz der Photochloridlösungen normal an KCl waren. Er wendete seine Methode auf Photochloride verschiedener Zusammensetzung an und erhielt die folgende

Tabelle 2.

Zusammensetzung des Photochlorids. Molprozente Cl_2	Ce^{IV}	Cr^{VI}	Fe^{III}
55	— 0·890	— 0·900	
62	— 0·920	— 0·910	— 0·917
75	— 0·926	— 0·910	
82	— 0·936	— 0·920	— 0·917
90		— 0·960	
95	— 1·012	— 0·960	— 0·935

Diese Werte stellen, wenn man annimmt, dass das Gleichgewicht vor dem Ausflocken noch nicht vollständig erreicht, also noch überschüssiges Oxydationsmittel vorhanden war, die obere (oxydierendere) Grenze der wahren Gleichgewichtswerte dar.

In beiden Tabellen steigen die Potentiale mit steigendem Chlorgehalt des Photochlorids. Dies spricht dafür, dass die Photochloride feste Lösungen von Subchlorid in Chlorid sind. Baur spricht demnach seine Photochloride auch als feste Lösungen an. Da am Licht angelaufenes Chlorsilber die Erscheinungen der Farbenempfindlichkeit ganz ebenso zeigt wie synthetisches Photochlorid, erscheint der Schluss berechtigt: das latente Bild ist eine feste Lösung von Subchlorid in Chlorid.

Es sei nicht verabsäumt einzuschalten, dass sowohl Luther als Baur auch Bromsilber untersucht und sein Verhalten dem des Chlorsilbers vollständig analog gefunden haben.

Aus Baurs Zahlen geht weiterhin hervor, dass in normaler Chlorionlösung sind:

$$\pi_{Ag \to Ag_2Cl} = -0{\cdot}55,$$

$$\pi_{Ag_2Cl \to AgCl} = -0{\cdot}8 \text{ bis } -0{\cdot}9, \text{ Mittel} = -0{\cdot}85,$$

$$\pi_{Ag \to AgCl} = -0{\cdot}7 \quad \text{(III)},$$

wonach, wie bei Luther, Schema I erfüllt und Subchlorid stabil ist.

Doch sind Baurs Potentiale bei weitem weniger oxydierend als die Luthers. Ihre Werte rücken näher zusammen. Wir werden darauf noch zurückkommen.

Heyer untersuchte auf Luthers Veranlassung hin und auf Grund der obigen Angaben Luthers genauer, wie die drei Oxydationspotentiale

liegen. Er überzeugte sich zunächst davon, dass frisch reduziertes Silber (erhalten durch Reduktion von Silbernitrat mit Formaldehyd und Natriumcarbonat) durch verschiedene Chlorierungsmittel (Ferri-, Ferrochloridgemisch, Chlor in $^1/_{10}$-norm. HCl) und Bromierungsmittel ($NaOH + Br_2$, $KOH + Br_2$, $NaCl + Br_2$, $H_2SO_4 + Br_2$), so gut wie ausschliesslich zu Chlorsilber und Bromsilber oxydiert wird, dass sich aber ein Unterschied in der Geschwindigkeit der Chlorierung (Bromierung) bemerklich macht, je nachdem man sich am Anfang oder Ende derselben befindet. Obwohl nach Luthers vorläufigen Angaben zu erwarten war, dass Oxydationsmittel von — 0·55 bis — 1·0 Volt nur bis zum Chlorür oxydieren würden, erhielt er auch mit solchen Chlorierung bis zum Chlorid.

Er stellte hierauf Subchlorid nach Guntz her, indem er synthetisches Silberfluorür mit PCl_3 im Rohr auf 140° erhitzte, und suchte nach einer charakteristischen Reaktion für dasselbe. Er fand keine, welche das Subchlorid von einem Gemenge von Silber und Chlorsilber in molekularem Verhältnis charakteristisch unterschieden hätte, bis auf diese eine: Beim Behandeln von Guntzschem Chlorür mit Salpetersäure löst sich zunächst das Silber glatt heraus. Beträgt der Silberüberschuss über die Zusammensetzung $AgCl$ nur mehr 1—2%, so löst auch starke Salpetersäure (spez. Gewicht 1·2) kein Silber mehr. Im übrigen war auch das spezifische Gewicht des Guntzschen Subchlorids (6·76) sehr nahe gleich dem eines molekularen Silber—Chlorsilbergemenges (6·91).

Seine hauptsächlichsten Versuche bezogen sich nun darauf, sein Guntzsches Subchlorid sowohl, als auch Silber und Chlorsilber mit gestuften Oxydations- und Reduktionsmitteln zu behandeln.

Zunächst fand er in Übereinstimmung mit obigen Versuchen am Silber, dass Ferri-Ferrochloridlösung vom Potential — 1·0 Volt Guntzsches Subchlorid zu Chlorsilber oxydiert. Diese Oxydation findet sehr langsam statt. Nach 20tägigem Schütteln war kaum $^1/_6$ der möglichen Gewichtszunahme des Subchlorids erreicht. Diese Versuche stehen noch im Einklang mit Baurs Zahlen ($\pi_{Ag_2Cl \to AgCl} = -0{\cdot}85$), aber nicht mehr mit denen Luthers ($\pi_{Ag_2Cl \to AgCl} = -1{\cdot}45$). Die Oxydation von Ag zu $AgCl$ durch Ferri-Ferrochlorid vom Potential — 1·0 Volt verläuft dagegen rasch. Sie ist in zwei Tagen beendet.

Das Ergebnis von Heyers Versuchen, Silber, Subchlorid, Chlorsilber mit abgestuften Oxydations- und Reduktionsmitteln zu behandeln, war das Folgende: Silber war nach $5^1/_2$tägigem Schütteln bei Gegenwart von $^1/_{50}$-norm. Chlorion durch ein Oxydationsmittel vom Potential

— 0·66 Volt über die Hälfte (Ag zu $Cl = 1 : 0{\cdot}73$) chloriert worden. Chlorsilber war nach sechstägigem Schütteln bei Gegenwart von $^1/_{100}$-norm. Chlorion durch ein Oxydationsmittel vom Potential — 0·62 Volt über die Hälfte ($Ag : Cl = 1 : 0{\cdot}26$) zu Silber reduziert worden. (Als Oxydationsmittel diente Ferri-Ferroacetatgemisch. Die beiden angeführten Versuche sind aus der Mitte zweier „Grenzreihen" gegriffen.) Beide Versuche auf $^1/_{100}$-norm. Chlorion bezogen, heisst dies:

$$Ag + 0{\cdot}01\ Cl' - 0{\cdot}68\ \text{Volt} \rightarrow AgCl,$$
$$AgCl + 0{\cdot}01\ Cl' - 0{\cdot}64\ \text{Volt} \rightarrow Ag;$$

oder: zwischen — 0·64 und — 0·68 Volt liegt dasjenige Potential, bei welchem bei Anwesenheit von 0·01-norm. Chlorion Silber und Chlorsilber nebeneinander beständig sind.

Von zwei Seiten her ist also erstens gefunden:

$$\pi_{Ag \rightarrow AgCl} = -0{\cdot}66\ \text{Volt}.$$

Zweitens fand Heyer, dass aus Guntzschem Subchlorid durch Ferrisulfat vom Potential — 1·0 Volt die Hälfte des Gesamtsilbers herausgelöst wird. Dieser Vorgang entspricht der Gleichung:

$$Ag_2Cl + Fe''' \rightleftarrows AgCl + Ag' + Fe''.$$

Heyer hätte eigentlich nach dem Gleichgewicht, zu dem dieser Vorgang führt, suchen und Potential und Silberionkonzentration beim Gleichgewichte bestimmen müssen, da diese beiden wechselseitig voneinander abhängen. Es wird ein umso kleineres (weniger negatives) Potential genügen, um den Vorgang von links nach rechts einzuleiten, je kleiner die Silberionkonzentration ist.

Um dieses Potential von ungefähr — 1·0 Volt mit dem vorangehenden vergleichen zu können, ist es nötig, dasselbe auf die nämliche Chlorionkonzentration, also auf 0·01-norm. Chlorion zu beziehen. Es ist also gefragt: Welches Oxydationspotential ist erforderlich, um aus Subchlorid Silberion in einer 0·01-norm. Chlorionlösung herauszulösen, wenn das Potential — 1·0 Volt einer analytischen Silberionkonzentration das Gleichgewicht hält?

Wir wollen als diese analytische Silberionkonzentration eine 0·01-normale willkürlich annehmen. Ob sie nun 0·1 oder 0·001 tatsächlich ist, macht für das Resultat bekanntlich einen Unterschied von nur $\pm$ 0·057 Volt.

Es ergibt sich zunächst aus der Chlorsilberlöslichkeit die Silberionkonzentration in einer 0·01-norm. Chlorionlösung zu $\frac{10^{-10}}{10^{-2}} = 10^{-8}$. Und gemäss der obigen Annahme (0·01-norm. Silberion) ergibt sich:

Die Silberionkonzentration fällt von 10^{-2} auf 10^{-8}, und damit wird das Oxydationspotential um $6 \times 0{\cdot}0575 = 0{\cdot}35$ Volt kleiner (weniger negativ) als $-1{\cdot}0$ Volt.

Demnach ist zweitens mit einem wahrscheinlichen Fehler von $\pm 0{\cdot}05$ Volt gefunden:

$$\pi_{Ag_2Cl \rightarrow AgCl} = -0{\cdot}65 \text{ Volt.}$$

Nach Heyer stellen sich also die drei Oxydationspotentiale ganz anders dar. Es ist in $^1/_{100}$-norm. Chlorionlösung:

$$\pi_{Ag \rightarrow AgCl} = -0{\cdot}66$$

$$\pi_{Ag_2Cl \rightarrow AgCl} = -0{\cdot}65 \text{ (Fehler } \pm 0{\cdot}05)$$

$$\pi_{Ag \rightarrow Ag_2Cl} = -0{\cdot}67 \text{ (Fehler } \pm 0{\cdot}05)$$

und ob Schema I oder II gilt, bleibt unentschieden.

Luther hatte seine Potentiale bei Gegenwart von $^1/_{1c}$, Baur von $^1/_1$, Heyer von $^1/_{100}$ Chlorion gefunden. Um sie untereinander zu vergleichen, beziehen wir willkürlich auf diejenige Chlorionkonzentration, die der Löslichkeit des Chlorsilbers in reinem Wasser entspricht (10^{-5}), und erhalten folgende Tabelle.

	Luther	*Baur*	*Heyer*
$\pi_{Ag \rightarrow Ag_2Cl}$	$-0{\cdot}78$	$-0{\cdot}84$	$-0{\cdot}84$
$\pi_{Ag \rightarrow AgCl}$	$-1{\cdot}23$	$-0{\cdot}99$	$-0{\cdot}83$
$\pi_{Ag_2Cl \rightarrow AgCl}$	$-1{\cdot}68$	$-1{\cdot}14$	$-0{\cdot}82$

Im folgenden sollen die Ergebnisse der drei Arbeiten kurz diskutiert werden.

Luthers Werte sind unzweifelhaft zu hoch, wie sich ergibt, wenn man beachtet, dass Luther Silberpulver chlorierte, während Baur kolloidales Silber benutzt hat. Bei der grossen Trägheit, mit der die Chlorierung oberhalb 50 Molprozente *Cl* verläuft, und die auch Heyer beobachtet hat, sind die an kolloidalem Silber gefundenen Werte vertrauenswürdiger, da kolloidales Silber beträchtlich reaktionsfähiger ist[1]). Luther wird oberhalb des Knickpunktes wohl nicht die Gleichgewichtskonzentrationen des Chlors gemessen haben.

Es dürften aber auch Baurs Potentiale, die sicher richtiger sind als die Luthers, noch zu negativ sein. Was Baurs obere Werte be-

[1]) Es darf anderseits auch nicht vergessen werden, dass Baurs Potentiale auf diese Weise einer andern Silbermodifikation angehören. Es ist sehr wohl möglich, dass dieser andern Silbermodifikation tatsächlich andere Potentiale entsprechen. So erhielt Key bei bisher unveröffentlichten Versuchen, die im hiesigen Laboratorium angestellt wurden, für violettes Silber z. B. eine andere Löslichkeit in Ferrisulfat als für graues; vergl. Diese Zeitschr. **36**, 400 (1901).

trifft (Baurs Tabelle II), so ist es von vornherein wahrscheinlich, dass sie zu negativ sind, da er Luftsauerstoff nicht ausgeschlossen hat. Ein Potential von —0·917 entspricht einer Ferro-Ferrilösung, die Ferro zu Ferri im Verhältnis von etwa 40 : 1 enthält. Wenn Luftsauerstoff nicht ausgeschlossen wird, dürfte es schwer sein, überhaupt zu kleinern Ferrikonzentrationen zu gelangen. Der Gang dieser Tabelle, der das Vorhandensein fester Lösungen anzeigt, wird dadurch in seiner Bedeutung nicht herabgesetzt, da alle Versuche in gleicher Weise angestellt waren, und etwaige Fehler überall einen gleichen Einfluss haben mussten.

Baurs untere Werte werden dadurch weniger sicher, dass sie an einer Platinelektrode nach einem halben Jahr gefunden sind. Nach so langer Zeit macht sich die Vorgeschichte der Platinelektrode in unkontrollierbarer Weise bemerklich.

Baurs Potentiale stehen denn auch mit der folgenden wohlbekannten Tatsache im Widerspruch. *AgCl* wird bekanntlich durch gewöhnliches Ferrosulfat auch nicht spurenweise reduziert. Das Potential einer ohne besondere Vorsicht hergestellten Ferrosulfatlösung kann man zu —0·9 Volt annehmen. Nach Baurs Zahlen ($\pi_{Ag_2Cl \to AgCl} = -1{\cdot}14$) müsste *AgCl* aber durch Ferrosulfat zu Ag_2Cl reduziert werden können.

Ferner sind Heyers Messungen die einzigen, welche mit dem für gewöhnlich an einer Silberelektrode in Silberionlösung gemessenen Potential, mit den Leitfähigkeitsmessungen und mit dem für die Chlorsilberlöslichkeit gefundenen Wert übereinstimmen.

Es wird also wahrscheinlich, dass die wahren Werte der fraglichen Potentiale noch näher zusammenrücken, also dass Heyers Zahlen sich der Wirklichkeit wieder mehr nähern als die Baurs. Danach können die Potentiale nur sehr nahe aneinander liegen, und für Silber, Subchlorid, Chlorid wäre Zimmertemperatur nahe diejenige, bei der die drei Phasen nebeneinander bestehen können. Auf dem Wege der Potentialmessung dürfte sich demnach eine nähere Entscheidung der Frage nicht ermöglichen lassen.

Die Existenz des Subchlorids geht dessen ungeachtet hervor aus der geänderten Reaktionsgeschwindigkeit vor und nach dem Knickpunkt (Luther, Baur, Heyer) und aus der Unstetigkeit gewisser Zustandseigenschaften beim Knickpunkt (Farbenempfindlichkeit, Baur).

Für die Frage nach der Substanz des latenten Bildes ist uns ausserdem ein wichtiger Anhaltspunkt in den übereinstimmenden Beobachtungen von Heyer und Baur gegeben: Heyer fand, dass aus seinem Guntzschen Subchlorid die letzten 1—2% Silber auch von starker

Salpetersäure äusserst langsam herausgelöst wurden. Dasselbe beobachtete Baur an seinen Photochloridplatten. Diese Beobachtungen stimmen mit solchen von Carey Lea, mit den gewöhnlichen Angaben, dass das latente Bild von Salpetersäure nicht zerstört wird, und mit meinen eigenen, an bindemittelfreien Bromsilberplatten gemachten Erfahrungen überein. Ich fand, dass sichtbare Schwärzung und latentes Bild durch einstündiges Baden in Salpetersäure, spez. Gew. 1·4, nicht verändert werden, ferner, dass keine Spur einer Ausbleichung an Platten zu finden war, die fünf Wochen in der folgenden Lösung geblieben waren: Ferriammoniumalaun 20%, auf 100 ccm Lösung 20 ccm H_2SO_4 konz., eine Spur Ag. Dies stimmt mit frühern Versuchen Luthers und widerspricht einer Angabe von Wetzlar, nach welcher unter diesen Umständen vollständige Ausbleichung eintreten soll.

Dies ist der augenblickliche Stand der Frage nach der Substanz des latenten Lichtbildes.

Unter Berücksichtigung des ganzen Materials kommen wir zu dem Schluss: Es gibt Verbindungen vom Typus des Silbersubbromids. Das latente Lichtbild besteht aus einer festen Lösung von Subhalogenid oder Silber in Silberhalogen [1]). Diese feste Lösung enthält wenig Subhalogenid (Silber) und ist sehr widerstandsfähig gegen Oxydationsmittel.

Die so gewonnene Anschauung wird der weitern Untersuchung des Entwicklungsprozesses als Grundlage dienen.

b. Das latente Bild als „Keim" für die Entwicklung.

Im Entwickler wirkt das latente Bild als „Keim". Das soll heissen, dass das fertige Negativ im latenten Bilde vorgebildet ist, und dass der Entwicklungsprozess nur dazu dient, dieses unsichtbar vorgebildete Bild sichtbar zu machen.

Wie dieser Prozess abläuft, darüber ist bekanntlich die folgende Vorstellung üblich [2]): Zunächst, sagt man, kann man annehmen, dass

---

[1]) Lüppo-Cramer hat zuerst angenommen, dass das latente Bild eine feste Lösung von Ag in $AgBr$ sei. Ob diese feste Lösung Ag oder Ag_2Br in $AgBr$ gelöst enthält, ist vorerst nicht zu entscheiden.

[2]) Daneben wird von Luther auf die Möglichkeit einer Reaktion im heterogenen System, einer direkten Entwicklung an der Berührungsstelle „festes Bromsilber, Keim, Entwicklerlösung" hingewiesen, mit der Begründung, dass nach der obigen Vorstellungsweise eine gleichmässige Verzögerung des Entwicklungsprozesses durch KBr bewirkt werden müsste, was nicht der Fall zu sein scheint; vergl. Friedländer, Zur Theorie der Entwicklung, Photogr. Korr. 1902, 252.

das latente Bild aus zahllosen fein verteilten Silberpartikeln besteht. Besteht es aus solchen nicht von vornherein, so wird fürs erste die Substanz des latenten Bildes im Entwickler ganz oder teilweise zu Silber reduziert. Im Entwickler löst sich ferner das *AgBr* der Schicht, allerdings in sehr geringer Menge, auf, wird in seiner Lösung zu Silber reduziert, und das Silber sucht sich aus seiner so entstandenen übersättigten Lösung abzuscheiden. Auf diesen Vorgang wirkt das bereits vorhandene Silber des latenten Bildes auslösend. Es scheidet sich Silber nur „am latenten Bild" ab, das abgeschiedene Silber wirkt selbst als neuer Keim: Das latente Bild „entwickelt sich"[1]).

Wir akzeptieren diese Vorstellungsweise, werden aber in der Lage sein, ihr einiges wesentlich Neue hinzuzufügen.

Die diesbezüglichen Versuche wurden mit bindemittelfreien Platten angestellt, weshalb über Herstellung und Eigenschaften derselben vorerst berichtet sei.

Ich verfuhr im wesentlichen nach Luthers Rezept[2]) zur Herstellung bindemittelfreier Platten.

Ich legte auf den Boden einer horizontal ausgerichteten Schale fein mattierte Glasplatten, vermischte in einem besondern Gefässe Silbernitrat und Bromwasserstoff, goss die trübe Milch in die Schale und liess absitzen. Dann saugte ich die überstehende Flüssigkeit ab, trocknete die Platten und bromierte sie vor dem Gebrauch, um etwa während der Operationen reduziertes Bromsilber wieder zurück zu verwandeln, in exsikkatorähnlichen Gefässen mit einem Gemisch von Brom, Bromwasserstoffsäure mindestens 24 Stunden lang.

---

[1]) Die beschriebene Art der Entwicklung, bei der das Bild aus dem Bromsilber der Schicht selbst aufgebaut wird, heisst „chemische Entwicklung". Beispiel: Eisenentwickler. Unter „physikalischer Entwicklung" versteht man die folgende Art zu entwickeln: Man bringt die zu entwickelnde Platte in ein Bad, das langsam Silber ausscheidet (Beispiel: ein Gemisch von Silbernitrat und Ferrosulfat). Das Silber scheidet sich „am latenten Bild" ab und entwickelt dieses. Physikalische Entwicklung ist also Entwicklung durch Zubringung von Silber von aussen. Schaum hat (Archiv f. wiss. Photogr. 1900, 9) darauf hingewiesen, dass zwischen chemischer und physikalischer Entwicklung kein prinzipieller Unterschied vorhanden ist. Dies gilt aber nur für die im Text gegebene Vorstellungsweise und ist für eine direkte Entwicklung des festen Bromsilbers (siehe die vorige Anmerkung) belanglos. Für die oben festgehaltene Anschauung von der Natur des latenten Bildes, nach welcher dieses nicht Silber, sondern feste Lösung von Subhalogenid in Silberhalogen ist, besteht eine Schwierigkeit, die physikalische Entwicklung zu erklären. Hiervon im Text weiter unten.

[2]) Diese Zeitschr. **30**, 628 ff. (1899).

Bromwasserstoff wurde zur Herstellung der Bromsilbermilch statt des von Schaum und Braun verwendeten Bromammoniums gebraucht, weil uns daran lag, gerade die Amidogruppe beim Belichten fernzuhalten, und weil wegen der Flüchtigkeit des Bromwasserstoffs vom Auswaschen nach dem Fällen abgesehen werden konnte. Brom, Bromwasserstoff wurde zum Bromieren statt Bromwasser verwendet, weil Bromwasser unterbromige Säure zu enthalten pflegt.

Ich habe mit bindemittelfreien Platten $1^1/_2$ Jahre lang gearbeitet und während dieser Zeit Gelegenheit gehabt, eine Reihe von Beobachtungen zu machen, die zeigen, dass auf jede der Fällungsoperationen die grösste Sorgfalt zu verwenden ist, wenn man brauchbare Platten erhalten will.

Die Konzentrationen zur Herstellung der Bromsilbermilch waren anfangs die Luthers: $AgNO_3$ in 20 Litern, HBr in 10 Litern (ein Volumen auf ein Volumen). Grössere Konzentrationen als die angegebenen vergröbern das Korn und machen die Platten unempfindlich. Geringerer Überschuss an HBr macht das Korn feiner, die Platten empfindlicher. Überschuss an $AgNO_3$ bei der Fällung und beim Sedimentieren bewirkt, dass die Schicht sich nicht fest zusammensetzt und beim Gebrauch abschwimmt. Die kleinsten Spuren Thiosulfat an der Glasoberfläche bewirken das gleiche. Es empfiehlt sich daher, unbrauchbar gewordene Platten nicht mit Thiosulfat zu reinigen, wenn man frisches $AgBr$ darauf fällen will[1]).

$AgNO_3$ und HBr sollen beim Vermischen zwischen 15 und 19° haben. Während des Sedimentierens muss Erschütterung der Schale sorgfältig vermieden werden. Im Sommer erhielt ich überhaupt keine brauchbaren Platten, ohne dass ich zu sagen wüsste, weshalb. Vielleicht war die Temperatur während des Sedimentierens zu hoch.

Von besonderer Wichtigkeit ist die Dauer des Sedimentierens. Setzt sich die Milch zu rasch ab, so kann man gewiss sein, ungleichmässige, schlecht haftende und im allgemeinen unempfindliche Platten zu erhalten. Lässt man zu lange absitzen, so schleiern die Platten im Entwickler. Dies rührt daher, dass dann auch die feinsten Bromsilberteilchen mit niederfallen, auf der Oberfläche der Schicht staubartig sitzen bleiben und das Schleiern bewirken. Kehrt man eine solche Platte mit dem Abstaubpinsel kräftig ab, so ist sie viel lichtunempfindlicher geworden und schleiert im Entwickler nicht mehr (vgl. Seite 351).

---

[1]) Das Gelatinieren der belichteten Platten vor dem Entwickeln (Luther, Diese Zeitschr. **30**, 628. 1899) habe ich vermieden.

Die Schichtdicke der Platten spielt dagegen keine wesentliche Rolle für ihre Brauchbarkeit. Allzu dünne Platten freilich lassen sich naturgemäss nicht entwickeln.

Meine brauchbarsten Platten erhielt ich unter folgenden Bedingungen: $AgNO_3$ $^1/_{20}$-n., HBr $^1/_{11}$ bis $^1/_{15}$-n., gleiche Volumina; Vermischungstemperatur 17°; Schichthöhe der $AgBr$-Milch über den Platten 2·5 cm, entspricht etwa 12 mg $AgBr$ auf dem qcm; die Sedimentationszeit wechselt. Ich hatte sehr gute Platten, die 8—10 Tage, und solche, die 15—18 Tage sedimentiert hatten. Man sauge ab, wenn die überstehende Flüssigkeit noch etwas trübe ist.

Solche Platten sind auf den „letzten entwickelbaren Eindruck" bezogen, etwa 100mal weniger empfindlich als die gebräuchlichen Bromsilbergelatineplatten. Ich hatte auch Platten, die bis ungefähr 60mal weniger empfindlich waren als diese. Man kann mit bindemittelfreien Platten bei hellem, gelbem Licht umgehen.

Es sei bemerkt, dass ich nach dem Fällen, Sedimentieren und Trocknen nicht weiter ausgewaschen, sondern direkt bromiert und nach abermaligem Trocknen exponiert habe.

Ich begann meine Versuche damit, Keime metallischen Silbers herzustellen. Dies gelang nach mancherlei vergeblichen Bemühungen folgendermassen: Ich tauchte die bindemittelfreie Platte (Format 10×2 cm) an dem einen Ende in eine $AgNO_3$-Lösung und liess an der Luft eintrocknen. Wenn man dann in eine Ferrosulfatlösung von geeigneter Konzentration kurz eintaucht und sofort in etwas schwefelsäurehaltigem Wasser auswäscht, erhält man einen feinen grauen Silberschleier an der gebadeten Stelle. Durch Variation der Konzentrationen lässt sich seine Dichte abstufen, bis er kaum mehr sichtbar ist. Günstig sind die Konzentrationen: $AgNO_3$ 1—2 g, $FeSO_4$, 7 aq 8—10 g in je 100 ccm Wasser. Es ist vorteilhafter, erst in $AgNO_3$ zu tauchen.

Wo künftighin von „Silberkeimen" die Rede sein wird, sind sie auf die beschriebene Weise eingebracht worden.

Ich verfügte nun über Keime metallischen Silbers in einer Verteilung[1]), wie sie die der durch Licht gebildeten Keime annähernd nachahmen mochte, und versuchte zunächst, dieselben physikalisch zu entwickeln.

Als physikalischen Entwickler benutzte ich:

[1]) Die hier verwendete Methode lässt, weil man die Keime so sehr fein verteilt erhält, von vornherein bessere Resultate erhoffen, als Luthers unsicheres Mittel, Silberpulver in die Schicht zu reiben (Luther, Photographie) oder Schaums Behelf, der (Archiv f. wiss. Photogr. 1899, 140) kompaktes Silber einzubetten versuchte.

3 g Metol,
2 g Citronensäure $AgNO_3$ 2·5% tropfenweise
400 Wasser.
Gummi (*Liesegang*).

Dieser Entwickler scheidet Silber, sehr fein verteilt, in der blauen Modifikation ab. Der Zusatz von Gummi dient dazu, die Silberausscheidung in der ganzen Flüssigkeit durch kolloidale Löslichkeitsbeeinflussung zu verlangsamen. Mit Gummi erhält man klarere Bilder als ohne.

Gelegentlich verwendete ich auch:

4 g $FeSO_4$, 7 *aq*,
100 Wasser $AgNO_3$ 1% tropfenweise
1 Tropfen Schwefelsäure konzentr.
Gummi.

Versuch 1. Ferrosulfat allein, Silbernitrat allein geben keinen physikalisch entwickelbaren Eindruck.

Ich überzeugte mich zunächst davon, dass Ferrosulfat allein keine entwickelbare Spur hinterlässt. Das $AgNO_3$ so weit herauszuwaschen, dass auch keine Spur mehr davon zurückbleibt, was nötig ist, wenn es nicht durch den folgenden physikalischen Entwickler reduziert werden und ein Bild geben soll, macht Schwierigkeiten. Es gelang indessen durch zweitägiges Auswaschen mit fliessendem, destilliertem Wasser dennoch. Selbstverständlich genügen Spuren von $AgNO_3$ allein, ohne Ferrosulfat, gleichfalls, um mit dem physikalischen Entwickler Silberkeime zu geben. Doch weiss man so nicht, wieviel vom Bild auf Rechnung des $AgNO_3$, das schon da war, wieviel auf Rechnung der Entwicklung zu setzen ist. Für die ersten Versuche reduzierte ich deswegen immer zuerst mit $FeSO_4$ und wusch den Überschuss an $AgNO_3$ sorgfältig heraus. Es gelang so, zu zeigen, dass weder durch $FeSO_4$, noch durch $AgNO_3$ allein die Schicht so verändert wird, dass sie sich physikalisch entwickeln lässt.

Versuch 2. Silberkeime lassen sich physikalisch entwickeln. (Reproduktion 1; Reproduktion bindemittelfreier Platten, a. leer, b. oben Keime, c. d. Keime physikalisch entwickelt, Aufsicht.)

Dies war nicht anders zu erwarten.

Versuch 3. Silberkeime lassen sich sowohl in Gelatineplatten, als auch in bindemittelfreien Platten „chemisch" entwickeln. (Reproduktion 2; Reproduktion bindemittelfreier Platten, a. leer, b. oben Keime, c. d. Keime chemisch entwickelt, Durchsicht.)

Dieses ist der vielfach umstrittene Edersche Versuch, von dem uns besonders interessierte, ob er mit unsern Silberkeimen gelingen

würde. Solche wurden sowohl in bindemittelfreie, als auch in Gelatineplatten verschiedenen Fabrikats eingebracht und „chemisch" mit Eisenentwickler entwickelt. Bei bindemittelfreien Platten kamen wir damit nicht zum Ziel. Die Platten schleierten darin, und weder Zusatz von *KBr*, noch Verdünnen half. Wir mussten unsere Zuflucht zu organischen Entwicklern nehmen. Mit diesen — ich benutzte am liebsten den Ederschen Paraamidophenolkaliumcarbonatentwickler — gelang es mir, in etwa der doppelten Verdünnung wie für Trockenplatten und mit viel *KBr*, Silberkeime auch auf bindemittelfreien Platten zu entwickeln.

Dieser Versuch ist für die „chemische Entwickelbarkeit" der Silberkeime auf bindemittelfreier Platte nicht völlig beweisend, da das Sulfit des Entwicklers und auch *KBr* Bromsilber lösen und die Entwicklung so in eine teilweise physikalische verwandeln können. In Trockenplatten gelang es dagegen ohne weiteres, Silberkeime auch mit Eisenentwickler chemisch zu entwickeln.

Versuch 4. Belichtete, bindemittelfreie Platten verhalten sich chemischem Entwickler gegenüber wie Trockenplatten.

Die chemische Entwickelbarkeit von Lichtbildern auf bindemittelfreien Platten war zuerst von Luther gefunden worden, wurde dann von Lüppo-Kramer angezweifelt und von Schaum und Braun von neuem bestätigt. Auch aus meinen Versuchen ergibt sich unzweifelhaft, dass Lichtbilder auf bindemittelfreien Platten chemisch sicher entwickelbar sind.

Bei allen meinen Lichtversuchen habe ich, wo es nicht ausdrücklich anders angegeben ist, unter dem Photometer exponiert.

Ich hatte einen grössern Vorrat eines etwas grünlichen Pauspapiers — desselben Pauspapiers[1]), das Luther bei frühern Versuchen benutzt hat. — Dieses Pauspapier eichte ich auf seine Lichtdurchlässigkeit. Eine Lage desselben schwächte das Licht im Verhältnis 1 : 0·68. Aus solchem Pauspapier stellte ich drei Photometer her. Jedes derselben hatte zwölf Stufen; bei dem ersten Photometer unterschied sich jede Stufe von der folgenden um eine Lage Pauspapier, bei dem zweiten um zwei Lagen, bei dem dritten um drei. Das erste gab demnach Lichtstufungen von etwa:

I. $1 : 0{\cdot}68 : 0{\cdot}46 : 0{\cdot}23 : \cdots 0{\cdot}68^{11} = 1 : 0{\cdot}68 : \cdots 0{\cdot}01$,
das zweite von II. $1 : 0{\cdot}68^{2} : 0{\cdot}68^{4} : 0{\cdot}68^{6} : \cdots 0{\cdot}68^{22} = 1 : 0{\cdot}46 : \cdots 0{\cdot}0001$,
das dritte von III. $1 : 0{\cdot}68^{3} : 0{\cdot}68^{6} : 0{\cdot}68^{9} : \cdots 0{\cdot}68^{33} = 1 : 0{\cdot}23 : \cdots 0{\cdot}000001$.

Dieser Spielraum genügte allen Anforderungen.

[1]) Der Firma Schleicher und Schüll, Nr. 111 F.

Bei den Versuchen, bindemittelfreie Platten chemisch zu entwickeln, machte ich eine Reihe von Erfahrungen:

Man erhält kaum zwei Fällungen bindemittelfreier Platten von ganz übereinstimmenden Eigenschaften. Beim Belichten unter vergleichbaren Umständen erscheint das Bild bald sichtbar, bald bleibt es latent. Im allgemeinen lässt sich sagen, dass auf Platten, auf welchen das Bild nach kurzer Zeit kräftig direkt photographisch geschwärzt erscheint, im Entwickler kaum zwei Photometerstufen mehr kommen als nach dem Belichten schon sichtbar waren. Auf andern Platten bleibt das Bild erstaunlich lange latent. Solche Platten entwickeln sechs und acht Photometerstufen mehr, als nach dem Belichten sichtbar waren. Solche Platten sind es auch, auf denen ich später Solarisation erhielt. Empfindlicher scheinen die letztern zu sein. Die direkte photographische Schwärzung entwickelt sich auf bindemittelfreien Platten im allgemeinen wie ein latentes Bild.

Als Entwickler benutzte ich — wie Schaum und Braun — die gewöhnlichen organischen Entwickler in etwa der doppelten Verdünnung wie für Trockenplatten. Man entwickelt besser konzentrierter und kürzer. Immerhin muss man sich die Entwicklung einer bindemittelfreien Platte nicht wie die einer Trockenplatte denken, man ist immer der Gefahr unkontrollierbarer Schleier ausgesetzt.

Versuch 5. Lichtbilder auf bindemittelfreien Platten sind physikalisch entwickelbar.

Dass Lichtbilder auf Trockenplatten, Kollodiumplatten, überhaupt bindemittelhaltigen Platten physikalisch entwickelbar sind, war bekannt. Wir erwarteten indes zunächst nicht, auch Lichtbilder auf bindemittelfreien Platten physikalisch entwickelbar zu finden, und zwar weil allgemein die physikalische Entwickelbarkeit dem Vorhandensein von Keimen metallischen Silbers zugeschrieben wird, solche im latenten Lichtbilde auf bindemittelfreier Platte aber nach den vorangehenden Überlegungen als ausgeschlossen gelten können. Die physikalische Entwickelbarkeit der Lichtbilder auf bindemittelhaltigen Platten schrieben wir einer (spurenweisen) Reduktion des Bromsilbers bis zum Silber unter Mithilfe des Bindemittels zu.

Als physikalischer Entwickler für diese Versuche diente obiges Ferrosulfat-Silbernitratgemisch.

Es war nach der Lage der Potentiale ganz unwahrscheinlich, dass 4%ige Ferrosulfatlösung das latente Bild spurenweise zu Silber reduzieren könnte. Trotzdem habe ich mich zu überzeugen gesucht, ob es nicht doch so ist. Die folgende Tabelle gibt über die diesbezüglichen

Versuche Auskunft: Es wurden jedesmal vier Platten derselben Fällung unter dem Photometer (Photometer 1) belichtet und die letzte gerade noch sichtbare Nummer notiert. Zwei von den vier wurden folgeweise in Ferrosulfat 10% und Salpetersäure, spez. Gew. 1·2, gebadet, in der Erwartung, dass das im Ferrosulfatbade gebildete *Ag* in Salpetersäure weggelöst werden und so durch öftere Wiederholung der Operationen die Schwärzung auf diesen beiden Platten rascher zurückgehen würde als auf den beiden andern, die zum Parallelversuch dienten, statt in Ferrosulfat in Wasser mit ebensoviel Schwefelsäure, als die Ferrosulfatlösung enthielt, gebadet wurden und die Salpetersäurebäder natürlich mit den beiden andern Platten teilten.

Platten-Nr.	Letzte noch sichtbare Nr. nach Belichtung	Behandlung	Letzte noch sichtbare Nr. nachher	Letzte noch sichtbare Nr. nach Entwickeln
A. 1	5	dreimal $FeSO_4$-Bad 15—20 Minuten mit jedesmal folgendem HNO_3-Bad 2—3 Minuten	4	Schleier
A. 2	5		4	
A. 3	5	zum Parallelversuch	5	
A. 4	5		4	
B. 1	3	zweimal $FeSO_4$-Bad 30 Minuten mit jedesmal folgendem HNO_3-Bad zwei bis drei Minuten	2	Schleier
B. 2	3		2	
B. 3	3	zum Parallelversuch	2	
B. 4	2		2	
C. 1	3	36 Stunden $FeSO_4$-Bad, HNO_3Bad drei Minuten	missglückt	Schleier
C. 2	4		4	
C. 3	2	zum Parallelversuch	1	
C. 4	3		3	

Salpetersäure, spez. Gew. 1·2, löste meine von aussen eingebrachten Silberkeime in wenigen Sekunden, die Baddauer von 2—3 Minuten ist also vollständig ausreichend.

Dass die Platten beim Entwickeln total verschleierten, entspricht einer Beobachtung, die ich auch sonst gelegentlich gemacht, aber nicht näher untersucht habe. Nach ihr treten Entwicklungsschleier nach Baden in starken Säuren überhaupt auf.

Wie man sieht, vermögen diese Versuche eine spurenweise Reduktion der Substanz des latenten Bildes durch 10%ige Ferrosulfatlösung nicht anzudeuten.

Die physikalische Entwickelbarkeit des latenten Lichtbildes bleibt also zunächst rätselhaft; wir erhielten eine befriedigende Erklärung auf einem andern Wege.

Dass es nämlich gelang, Silberkeime chemisch zu entwickeln, hatte mich auf die Vermutung gebracht, dass nicht nur fein verteiltes Silber, sondern auch andere Stoffe sich würden unter vergleichbaren Umständen in der Platte entwickeln lassen. Dies traf zu:

Versuch 6. Gold-, Platin-, Schwefelsilber- (und Silber-) Keime sind chemisch entwickelbar.

Es gelang leicht, die Goldkeime durch folgeweises Eintauchen der Platte in Goldchlorid und Ferrosulfatlösung herzustellen. Es wurde dabei ganz wie bei der Herstellung der Silberkeime verfahren und ein ausserordentlich feiner, kaum sichtbarer, blassvioletter Goldschleier erhalten.

Platinchlorid lässt sich mit Ferrosulfat allein nicht zu Platin reduzieren. Die Reduktion gelang mit einem Gemisch von Ferrosulfat und Natriumformiat in saurer Lösung[1]). Dieses Gemisch für sich allein hinterlässt keinen entwickelbaren Eindruck. Bei entsprechender Wahl der Konzentrationen erhält man auch Platin als einen feinen, grauen, kaum sichtbaren Schleier.

Die Schwefelsilberkeime sind am leichtesten zu erhalten. Es genügt, wenn man die Platte in sehr verdünntes H_2S-Wasser taucht oder anfeuchtet und einen Augenblick in eine H_2S-Atmosphäre bringt. Trockenes H_2S-Gas wirkt so rasch nicht ein.

Es ist bekannt, dass Schwefelsilber auch gegen rotes Licht empfindlich ist. Es war also denkbar, dass die Schwefelsilberkeime im roten Licht erst ein, nach Analogie, Subsulfid geben, und dass dieses die Entwicklung bewirkt. Dies ist nicht der Fall, da auch im Dunkeln hergestellte Schwefelsilberkeime entwickelbar waren.

Bei diesen Versuchen habe ich mich auf Trockenplatten verschiedenen Fabrikates beschränkt.

Versuch 7. Gold-, Platin- und Schwefelsilberkeime; Iridium-, Rhodiumkeime, nass gefällt; Striche von Gold, Platin, Silber mit massivem Metall über rauhe Unterlage gezogen; Gold, Platin, Platinsilber, Iridium eingebrannt; Platin, Arsensulfid aus kolloidaler Lösung, sind physikalisch entwickelbar.

Versuch 8. Baryumsulfatkeime nass gefällt, Eisenhydroxyd aus kolloidaler Lösung, Quecksilberjodid aus Suspension sind physikalisch nicht entwickelbar.

Ich hätte mich gern davon überzeugt, dass auch Rhodium, Iridium

[1]) Von Luther und Schilow (Diese Zeitschr. **46**, 777. 1903) ist Ferroformiat als starkes Reduktionsmittel theoretisch vorausgesehen worden.

und andere Edelmetalle chemisch entwickelbar sind, musste aber darauf verzichten, da ich kein Reduktionsmittel finden konnte, das in der Kälte, ohne schon für sich die Schicht entwickelbar zu machen, diese Metalle aus ihren Salzlösungen abgeschieden hätte. Ich begab mich daher auf das Nachbargebiet der physikalischen Entwicklung, weil ich hier mit den stärksten Reduktionsmitteln arbeiten und auch beliebig erwärmen konnte. Anderseits habe ich bei allen meinen Versuchen niemals beobachten können, dass etwas, was chemisch entwickelbar war, physikalisch nicht entwickelbar gewesen wäre und umgekehrt. Ich glaube also schliessen zu dürfen, dass die Keime, die nach Versuch 7 physikalisch entwickelbar sind, sich auch als chemisch entwickelbar erweisen würden, wenn es gelänge, sie ohne Beschädigung in die Schicht zu bringen.

Die Versuche 7 und 8 sind so angestellt, dass ich die Keime auf reinen Milchglasplatten niederschlug und mit dem oben beschriebenen Metolcitratgemisch entwickelte.

Die Iridiumkeime erhielt ich durch Reduktion von Iridiumchlorid mit Ferroformiat in der Hitze, die Rhodiumkeime ebenso durch Reduktion von Rhodiumchlorid mit reiner Ameisensäure. Ich liess das Metallsalz an der Milchglasplatte eintrocknen, brachte einen Tropfen des Reduktionsmittels an die eingetauchte Stelle und erhitzte vorsichtig über einer kleinen Flamme. Ich hatte dabei Gelegenheit, mich davon zu überzeugen, wie ausserordentlich empfindlich die Methode der physikalischen Entwicklung ist. Es entwickelten sich Stellen, an denen mit freiem Auge keine Spur von Keimen zu sehen war. Ich schätze die Menge, die ich in einigen Fällen sich entwickeln sah, auf $^1/_{10000}$ mg auf den qcm[1]).

Zum Einbrennen von Gold, Platin und Platinsilber verdünnte ich die zu diesem Zweck hergestellten Lösungen der Scheideanstalt, Frankfurt a. M., auf das Zwei- bis Vierfache, um die Metallbelege genügend fein zu erhalten. Zum Einbrennen des Iridiums wurde eine nach Westhaver[2]) hergestellte Lösung benutzt.

Arsensulfid, Eisenhydroxyd, Platin wurden „aus kolloidaler Lösung" an das Milchglas gebracht, indem ein Tropfen der kolloidalen Lösung aufgebracht und das Wasser weggedunstet wurde. Bringt man Platin auf diese Weise auf eine Trockenplatte, so entwickelt es sich chemisch nicht. Es diffundiert offenbar nicht in die Gelatine. Der Versuch zeigt,

[1]) Dies soll Gegenstand weiterer Versuche werden.
[2]) Diese Zeitschr. **51**, 65 (1905).

wie nahe Keim und Korn einander sein müssen, wenn chemische Entwicklung stattfinden soll. Die physikalische Entwickelbarkeit bleibt naturgemäss erhalten. Dies gibt einen Anhaltspunkt dafür, warum es so häufig misslungen ist, Silberkeime (Ederscher Versuch) chemisch zu entwickeln.

Sämtliche in Versuch 7 aufgeführte Substanzen bilden mit Silber feste Lösungen, während dies von den Substanzen des Versuches 8 nicht bekannt ist.

Es wird also wahrscheinlich, dass sich solche Substanzen physikalisch (und nach dem obigen wohl auch chemisch) entwickeln lassen, die mit Silber feste Lösungen zu bilden vermögen.

(Die Entwickelbarkeit des kolloidalen Arsensulfids spricht nicht dagegen, da dieses sich mit Silber zu Schwefelsilber umsetzt, von dem bekannt ist, dass es mit Silber feste Lösungen bildet.)

Um diesen Schluss gewiss zu machen, wäre allerdings ein umfangreicheres Versuchsmaterial nötig als das vorliegende. Ich habe mich indessen vorläufig mit den hier geschilderten Versuchen begnügt. Einer spätern Mitteilung seien auch Versuche vorbehalten, die kleinste Menge Silber, Gold usw. zu bestimmen, die sich physikalisch und chemisch noch entwickeln lässt. Es wird von Interesse sein zu erfahren, inwieweit die erhaltene Grössenordnung mit der aus dem letzten entwickelbaren Lichteindruck berechenbaren Substanzmenge und mit der auf anderm Wege gefundenen Grenze der wirksamen Keimgrösse vergleichbar ist.

Um den letzten Schritt zu tun, um die physikalische Entwickelbarkeit der festen Lösung Silbersubbromid-Bromsilber und damit des latenten Bildes zu erklären, hat man nur anzunehmen, dass diese feste Lösung Silber löst[1]). Dies ist an und für sich wahrscheinlich, wird aber noch wahrscheinlicher dadurch, dass Baur durch Vermischen von kolloidaler Photochloridlösung mit kolloidalem Silber andere homogene Photochloridlösungen grössern Silbergehaltes erhielt.

Die geschilderten Keimversuche sind, wie sich im Verlauf der weitern Untersuchung zeigen wird, noch mancher andern Anwendung fähig. Sie mahnen aber auch zur grössten Vorsicht, wenn es sich darum handelt, anzugeben, was Ursache eines entwickelbaren Eindruckes gewesen ist. Es zeigt sich eben mehr und mehr, dass die photographische

[1]) Dies wurde zuerst von Lüppo-Cramer in Analogie mit den Lorenzschen Nebeln angenommen.

Platte auf eine weit grössere Anzahl von Veränderungen mit Schwärzung reagiert, als ursprünglich angenommen wurde.

Es bleibe nicht unerwähnt, dass ein Pinselstrich mit gewöhnlichem reinen destillierten Wasser einen entwickelbaren Eindruck auf einer diffus belichteten Trockenplatte hinterlässt, wenn man das Wasser eintrocknen lässt. Ist der Strich erst trocken geworden, so verliert er die Entwickelbarkeit nicht, wenn man auch die ganze Platte eine halbe Stunde in fliessendem Wasser wäscht. Ob man nach vorangehendem Trocknen oder direkt entwickelt, ist für die Entwickelbarkeit des Striches gleichgültig. Ja, selbst ein Tropfen aus der Spritzflasche geblasen, ohne die Schicht zu berühren, hinterlässt einen entwickelbaren Eindruck, sobald er einmal trocken geworden ist. Wäscht man aus, ehe das Wasser eingetrocknet ist, und entwickelt direkt oder nach dem Trocknen, so bleibt kein entwickelbarer Eindruck. Die Wasserbilder erscheinen am Rand dunkler, in der Mitte heller als der Grund.

Ich wüsste nicht, wie ich diese Erscheinungen erklären sollte. Vielleicht ist H_2O_2 im Spiele.

Versuch 9. Man belichte eine bindemittelfreie Platte und entwickle chemisch. Nach dem Entwickeln löse man in Salpetersäure, bis sich kein Silber mehr löst. Danach wasche man aus. Die Photometerstufen, die nach dem Belichten direkt sichtbar gewesen sind, sind es jetzt noch immer. Entwickelt man jetzt noch einmal (chemisch), so entwickelt sich die Platte zum zweiten Male, ebenso zum dritten Male und noch öfter, wenn sie nicht schleiert.

Z. B.: Ich hatte vier Platten, 1, 2, 3, 4 und belichtete unter einem Photometer mit fünf Stufen. Nach dem Belichten waren sichtbar auf:

Platte Nr.	1	3 Stufen
„	2	3 „
„	3	3 „
„	4	4 „

Beim Entwickeln mit Paraamidophenolkaliumcarbonat erschienen auf allen vier Platten alle fünf Stufen. Ich löste in Salpetersäure, spezifisches Gewicht 1·3, eine Stunde lang und wusch aus. Es waren nun sichtbar auf:

Platte Nr.	1	3 Stufen
„	2	3 „
„	3	3 „
„	4	4 „

Beim Wiederentwickeln erschienen wieder alle fünf Stufen usw.

Dieser Versuch zeigt 1., dass die Substanz des latenten Lichtbildes weder durch Salpetersäure (wie schon oben erwähnt), noch durch den Entwickler merklich verändert wird. Die feste Lösung ist also auch gegen Reduktionsmittel sehr widerstandsfähig. Dies widerspricht einem Versuch von Baur[1]), der aus seinen Photochloridplatten nach Entwickeln mit Pyrogallol „alles Silber mit Salpetersäure ziemlich augenblicklich herauslösen konnte, so dass die glasklare Gelatine hinterblieb". Baurs Versuch ist indessen nicht völlig beweisend. Wenn er, und das ist nicht anzunehmen, nicht ein Photochlorid von mindestens 98 % *Ag* zu diesem Versuch verwendet hat, so hatte seine Platte nicht die Zusammensetzung der Substanz des latenten Bildes. Es ist sehr wohl möglich, dass Photochloride von geringerm *Ag*-Gehalt rasch ganz zu *Ag* reduziert werden, diese besonders widerstandsfähige Lösung von nur 1—2 % Ag_2Br aber sehr langsam. Baur hätte aus seiner Platte erst alles *Ag* mit Salpetersäure herauslösen, so zu dieser ausgezeichneten festen Lösung, von der er selbst angibt, dass sie der Einwirkung der Salpetersäure widersteht, kommen und dann erst mit Pyrogallol reduzieren und nochmals in Salpetersäure lösen müssen. Wahrscheinlich behielt er übrigens doch einen minimalen Rest von in Salpetersäure unlöslicher Substanz in der Gelatine, den er aber wohl übersehen hat. Wenn er nach dem Salpetersäurebad gewaschen und physikalisch entwickelt hätte, würde ihm dieser Rest nicht haben entgehen können.

Versuch 9 zeigt zweitens, dass die gleich zu Anfang dieses Abschnittes auseinandergesetzte Art, sich den chemischen Entwicklungsprozess vorzustellen, nicht ganz der Wirklichkeit entspricht. Die Substanz des latenten Bildes wird auch bei der chemischen Entwicklung primär sogut wie nicht zu Silber reduziert. Man muss sich vorstellen, dass das aus der übersättigten Lösung sich abscheidende Silber von der festen Lösung $Ag_2Br|AgBr$ gelöst wird, und dass diese feste Lösung so reicher und reicher an Silber wird. Beim Lösen in Salpetersäure gibt sie das empfangene Silber bis auf je 1—2 % wieder her. Auch diese Vorstellungsweise ist noch nicht ohne Mangel, wie Versuch 10 zeigt.

Versuch 10. a. Bringt man Keime metallischen Silbers in eine bindemittelfreie Platte und löst sie dann mit Salpetersäure wieder fort, so ist die Keimstelle nach dem Lösen weder physikalisch, noch chemisch entwickelbar. b. Bringt man Keime metallischen Silbers in eine bindemittelfreie Platte,

[1]) Eders Jahrbuch 1904, 609 ff.

entwickelt und löst dann unter vergleichbaren Umständen in Salpetersäure, so ist die Keimstelle sowohl physikalisch als chemisch wieder entwickelbar. (Reproduktion 3, Schema; a. Keime gelöst, entwickelt; b. Keime chemisch entwickelt; c. Keime entwickelt, nach dem Entwickeln gelöst; d. Keime entwickelt, nach dem Entwickeln gelöst, wieder entwickelt.)

Diesen Versuch einwandfrei anzustellen, ist nicht ganz leicht. Zunächst erhält man auch bei a. die Keimstelle immer entwickelbar. Es zeigt sich, dass es um die letzten Spuren Silbernitrat, vom Einbringen der Keime her, herauszuwaschen, nötig ist (wie bei Versuch 1) zwei Tage mit fliessendem destillierten Wasser zu waschen. Dies wurde einfach erprobt, indem einige Parallelplatten, die nur in Silbernitrat getaucht und getrocknet waren, mit ausgewaschen und von Zeit zu Zeit eine entwickelt wurde. Zum zweiten Male ergab sich hierbei Gelegenheit zu sehen, wie ungemein empfindlich die Entwicklungsreaktion ist. — Benutzt man Leitungswasser zum Auswaschen, so kommt man überhaupt nicht zum Ziel, weil das in demselben enthaltene Chlor genügt, um mit dem Silbernitrat Spuren von $AgCl$ zu geben. $AgCl$ entwickelt sich leichter als $AgBr$, man erhält deshalb immer wieder Entwicklung der Keimstelle. Bei b. bereitete es Schwierigkeiten, bei der Entwicklung nach dem Salpetersäurebade Schleier zu vermeiden. Naturgemäss musste auch hier wie bei a. gewaschen werden. Ich benutzte zu den Salpetersäurebädern Säure vom spezifischen Gewicht 1·3 und badete bei a. und b. 30 Minuten lang.

Dieser Versuch zeigt, dass das Bromsilber bei der Entwicklung nicht nur zu Silber, sondern auch zu Subbromid, resp. dem Photobromid reduziert wird.

Es ergibt sich unter gleichzeitiger Berücksichtigung des vorangehenden Versuches, dass der Entwicklungsprozess viel komplizierter ist, als man geglaubt hat. Am einfachsten stellt er sich etwa so dar: Die Substanz des latenten Bildes bleibt im Entwickler primär unverändert. Das Bromsilber der Schicht wird in ihm sowohl zu Subbromid als auch zu Silber reduziert. Die Substanz des latenten Bildes bildet mit den Reduktionsprodukten feste Lösungen. Diese festen Lösungen lösen weiteres Reduktionsprodukt. Gleichzeitig wirkt das einmal abgeschiedene metallische Silber so, wie man es sich gewöhnlich vorgestellt hat.

Das Negativ besteht hiernach nach dem Entwickeln aus Silber und Subbromid. Dies erklärt zwanglos das Zurückgehen der Negative im Fixierbad, eine Erklärung, die zuerst von Luther gegeben wurde.

II. Solarisation in Bromsilberschichten.

Als Ergebnis des I. Teiles der Untersuchung, der Untersuchung normaler Belichtungen und des zugehörigen Entwicklungsprozesses, legen wir der weitern Arbeit die beiden Vorstellungen zugrunde: Bei normaler Belichtung von Bromsilber entsteht ein Reduktionsprodukt desselben, eine feste Lösung von Silbersubbromid oder Silber in Silberbromid; und: das normale latente Bild verdankt seine Entwickelbarkeit dem Umstande, dass die beschriebene feste Lösung weiteres Silber und Subbromid fest zu lösen vermag.

Allgemein lässt sich sagen, dass die Solarisation ihre Ursache haben kann: 1. darin, dass durch fortgesetzte Belichtung die Substanz des latenten Bildes verändert wird und die Eigenschaft der Entwickelbarkeit, nach obigem die Fähigkeit, mit Silber und -subbromid feste Lösungen zu bilden, verliert; 2. in einer Veränderung, die das gesamte Bromsilber im Entwickler nicht oder schwer reduzierbar macht; 3. in einer Veränderung des Bindemittels.

Die Erklärungsversuche, die gemacht worden sind, fallen tatsächlich in das obige Schema.

Abney sah die Ursache der Solarisation in einer Oxydation der Substanz des normalen latenten Bildes durch den Luftsauerstoff (Möglichkeit 1).

Liesegang vermutete, dass das Bromsilber der Schicht in der Oberfläche, der Stelle der stärksten Lichtwirkung, bei andauernder Belichtung unter Mithilfe der reduzierenden Gelatine in einen dichten Silberschleier verwandelt würde, und dass diese Silberhaut den Entwickler am Zudringen zu dem darunter liegenden, unveränderten latenten Bilde verhindere (1 kombiniert mit 3).

Luther[1]) verfocht die unter dem Namen „Gerbungstheorie“ in der Literatur bekannte Vorstellung, nach welcher der Reduktion des Bromsilbers Oxydation der Gelatine entspricht[2]). Durch Oxydation wird die Gelatine gegerbt. Das Korn wird also gerade da, wo das

---

[1]) Photographie.

[2]) Es ist üblich, davon zu sprechen, dass bei der Belichtung des Bromsilbers Brom „abgespalten“ wird, und dass das „freigewordene“ Brom in die Gelatine eindringt und diese gerbt. Diese Vorstellung ist unstatthaft. Brom wird bei diesem Vorgang ebensowenig „frei“, wie bei einer (hypothetischen) Reduktion des Bromsilbers durch Wasserstoff zum Beispiel: $4\,AgBr + H_2 = 2\,Ag_2Br + 2\,HBr$. Das Wesentliche des Vorganges besteht hier wie dort darin, dass zwei einwertige Silberionen unter Freiwerden von einer positiven Ladung in zwei halbwertige Silberionen übergehen.

latente Bild liegt, in eine Haut, eine Schale von gegerbter Gelatine eingekapselt. Diese Haut lässt den Entwickler nicht oder langsam diffundieren, so dass die stärkst belichteten Bildstellen von den schwachbelichteten beim Entwickeln überholt werden (3).

Baur[1]) versuchte, die Solarisation auf Grund der besondern Bromdruckverhältnisse zu erklären, wie sie sich in hintereinander geschichteten festen $Ag_2Br|AgBr$-Lösungen verschiedener Konzentration ergeben (fällt unter 1).

Seinem Erklärungsversuch ist indessen entgegenzuhalten, dass selbst bei Nachdiffusion von Brom von rückwärts nach vorn die Oberflächenschicht doch immer ärmer an Brom bleiben muss als die ihr rückwärts benachbarte (sonst müsste ja Diffusion von Brom von Orten niedern Bromdruckes nach solchen höhern Bromdruckes stattfinden). Demnach vermag er wohl Flauwerden, aber niemals Umkehrung zu erklären.

Von diesen Erklärungsversuchen schien zur Zeit, als diese Arbeit unternommen wurde, die „Gerbungstheorie" am meisten Wahrscheinlichkeit für sich zu haben.

Für dieselbe sprach zunächst die Ungezwungenheit der Hypothese selbst. Sie vermochte ferner zu erklären, warum durch verzögerte Entwicklung (Standentwicklung, Bromkalium) flaue Platten zu retten sind, und sie war gestützt durch die Tatsache, dass sehr lange belichtete Gelatineplatten beim Quellen nach der Belichtung Relief zeigen[2]), und dass andere Fälle von Lichtgerbung bekannt sind (Liesegang, Phot. Physik).

Gegen die Gerbungstheorie schien zu sprechen, dass Solarisation auf Kollodiumplatten wohlbekannt war, für welche nach den gewöhnlichen Anschauungen Gerbung nicht angenommen werden konnte. Weiterhin schien ein Versuch von Eder, der eine solarisierte Platte durch ein Bichromat-Salpetersäurebad vor der Entwicklung normal entwickelbar machen konnte, mit der Gerbungstheorie nicht vereinbar.

Diese Einwände erweisen sich jedoch nicht als stichhaltig. Was die Kollodiumplatten betrifft, so konnte die Erscheinung in ihnen überhaupt einen andern Grund haben. Liesegang (Phot. Chemie) führt sie auf einen Verarmungsprozess an $AgNO_3$ in den Kanälen der Kollodiumhaut zurück. Überdies erweist Wolffenstein, dass Kollodium den Charakter eines Aldehyds hat und durch Oxydation also sehr wohl

[1]) Diese Zeitschr. **45**, 613ff. (1903).

[2]) Gegerbte Gelatine quillt anders als ungegerbte.

in unbekannter Weise verändert werden kann. Wie der Edersche Versuch mit der Gerbungstheorie zusammenbestehen kann, wird an späterer Stelle auseinandergesetzt werden[1]).

Wir haben also für die experimentelle Bearbeitung die Gerbungstheorie als Arbeitshypothese insofern angenommen, als wir von der hypothetischen Annahme ausgingen, dass in einer solarisierten Platte jedes Bromsilberkörnchen von einer gegerbten Haut umgeben ist. Das Versuchsergebnis musste die Annahme dann bestätigen oder verwerfen.

a. Methode zum Gerbungsnachweis.

Um die vermutete Gerbung um jedes Bromsilberkörnchen herum nachzuweisen, musste eine Eigenschaft der gegerbten Gelatine gefunden werden, die sich zum Nachweis eignet. Als solche schien die vermehrte Undurchlässigkeit gegerbter Gelatine gegen diffundierende Lösungen allen andern Zustandseigenschaften (Härte, Löslichkeit, Quellbarkeit, Schmelzpunkt), in denen sich gegerbte Gelatine von ungegerbter unterscheidet, deshalb vorzuziehen, weil von der Gerbungstheorie nur diese zur Erklärung des Solarisationsphänomens herangezogen wird.

Ich versuchte zunächst, dünne, leere Gelatinefolien herzustellen, durch Aufschreiben der gerbenden Lösung mit dem Pinsel partiell zu gerben, unter Wasser luftblasenfrei auf Gelatineplatten aufzuklatschen, die vorher diffus belichtet worden waren, und nach dem Trocknen mit

---

[1]) Die gesamte Solarisationsliteratur konnte ich nicht berücksichtigen. In Betracht gezogen sind die Arbeiten von Englisch (Archiv f. wiss. Photogr. 1899, 1900, das Schwärzungsgesetz usw. Habilitationsschrift Halle, Knapp. Periodische Veränderungen usw.: Physik. Zeitschr. **3**, 1); Baur und Portius (Physik. Zeitschrift **3**, 491); Precht (Archiv wiss. Photogr.); Lüppo-Cramer (Wissenschaftl. Arbeiten auf dem Gebiete der Photographie: Halle, Knapp 1902); Liesegang, (Photogr. Physik, Photogr. Chemie und Archiv f. wiss. Photogr.); ferner die Zeitschrift f. wiss. Photographie, Photophysik und Photochemie; endlich die Jahrbücher der Photographie (Eder), sowie Eder und Valenta, Beiträge zur Photochemie. Was des letztern Erfahrungen in der Spektrumphotographie betrifft (Eder und Valenta II, 172), nach welchen die sensiblen Platten Solarisation zuerst im stärksten Absorptionsbezirk des Farbstoffs geben, so liessen sich diese nach der Gerbungstheorie zwanglos so erklären, dass der Farbstoff in seinem stärksten Absorptionsbezirk durch den Luftsauerstoff am stärksten oxydiert wird. Die Farbstoffe der Cyaningruppe geben hier leicht Chinonderivate, deren gerbende Wirkung bekannt ist. Hierdurch wäre das von Eder gegen die Gerbungstheorie angeführte Missverhältnis zwischen direkter photographischer Schwärzung und Solarisation im Sinne der Gerbungstheorie erklärt. Auch andere Fälle von Lichtgerbung sind beobachtet worden (Liesegang, Phot. Chemie). Diesbezügliche eigene Versuche sprachen nicht für die Hypothese.

einem kräftigen Entwickler zu entwickeln. Ich erhielt so beim Durchentwickeln helle Bilder der gegerbten Stellen auf dunklem Grund. Es gelang auf diesem Wege, die gerbende Wirkung der Oxydationsprodukte der Entwicklersubstanzen (Metol, Hydrochinon, Pyrogallol, Paraamidophenol), die auch sonst schon bekannt war, direkt zu zeigen (Reproduktion 4). Die Methode erwies sich aber als zu unempfindlich, weshalb ich sie alsbald verliess. Die schwächste Gerbung, die damit noch merklich zu machen war, war die einer etwa 1%igen Formalinlösung.

Ein anderer Weg schien zu sein, einen festen Stoff, z. B. Kalomel, zu emulsionieren, auf Platten zu giessen, die Gelatine der Emulsion zu gerben und die Platte in eine Lösung zu bringen, die mit dem festen Stoff sichtbar reagiert (im Fall Kalomel z. B. H_2S).

Ich folgte diesem Gedanken, verwendete aber zu den Gerbungsversuchen die normal belichtete photographische Platte selbst und als diffundierende Lösung den Entwickler. Schwärzung der Platte zeigte dann Eindringen des Entwicklers an. Diese Art zu verfahren, ist also eigentlich nichts anderes, als eine Nachahmung der hypothetischen Vorstellung der Gerbungstheorie im Groben.

Ich stellte den Versuch so an, dass ich eine Trockenplatte diffus belichtete, mit 5%iger Formalinlösung beschrieb, eintrocknen liess, auswusch und entwickelte und den Versuch so wiederholte, dass ich die gerbenden Schriftzüge vor der Belichtung auftrug. Der Erfolg — den die Gerbungstheorie auch nicht schuldig bleiben durfte — blieb nicht aus; die Schriftzüge erscheinen in beiden Fällen rein weiss auf dunklem Grund:

Versuch 11. Künstliche Gerbung vermag Solarisation vorzutäuschen (Reproduktion 5).

Diese Methode gibt ein Mittel an die Hand, sich ungefähr über die Grössenordnung der vermuteten, durch lange Belichtung erzeugten Gerbung im Vergleich mit der durch künstliche Gerbemittel bewirkten zu orientieren. Um hierüber etwas zu erfahren, ging ich bei Versuch 11 mit der Konzentration der Formalinlösung herab, ohne eine Grenze zu finden, da ja Wasser unter den Versuchsbedingungen gleichfalls einwirkt. Es sei hier ausdrücklich bemerkt, dass es bei allen Gerbungsversuchen nötig ist, die gerbende Flüssigkeit vollständig eintrocknen zu lassen, wenn man halbwegs vergleichbare Resultate erhalten will. Beim Vergleich des Wasserbildes mit den andern Gerbungsbildern ergab sich, dass unter obigen Versuchsbedingungen die Gerbung bei etwa 0·05% Formalin merklich zu werden anfängt.

Reproduktion 6 zeigt eine Platte, die wie bei Versuch 11 behandelt und mit Formalinlösung der darauf verzeichneten Konzentrationen beschrieben wurde.

Es lässt sich beiläufig schätzen, dass die durch das Licht bewirkte Gerbung ungefähr so stark sein muss, wie die einer 0·1 %igen Formalinlösung, um merkliche Solarisationserscheinungen zu geben.

Beim Quellen liegt die Konzentrationsgrenze, bei welcher Formalingerbung noch merklich ist, bei etwa 0·005 %. Wasser gibt kein Quellungsbild.

Bringt man partiell gegerbte Gelatineplatten in verdünnte Jodlösung, so färbt sich die gegerbte Stelle dunkler als die ungegerbte Umgebung, was vielleicht darin seinen Grund hat, dass der Verteilungskoeffizient für gegerbte Gelatine ein anderer ist. Diese Dunkelfärbung ist noch bei etwa 0·01 % Formalin merklich.

Doch sind alle diese Methoden mehr oder weniger unzuverlässig.

Danach würde es scheinen, als ob die Quellbarkeit ein empfindlicherer Nachweis für Gerbung wäre als die Diffusionsbehinderung. Doch ist dem nicht so. Ich arbeitete nämlich, da sich alle diese Methoden als nicht recht brauchbar zum Gerbungsnachweise erwiesen, schliesslich ein Verfahren aus, das auf Diffusionsbehinderung beruht, Gerbungen in halbwegs quantitativer Weise zu vergleichen gestattet und bis 0·001 % Formalin empfindlich ist. Es wird später an der Stelle seiner Anwendung beschrieben werden. Quellung und Diffusionsbehinderung können also beide als ungefähr gleich empfindlicher Nachweis für Gerbungen benutzt werden.

Die angeführten sehr beiläufigen Zahlen geben ein Bild von den in Betracht kommenden Grössenordnungen.

Alle nun zu beschreibenden Versuche gehen, wie schon erwähnt, von der Annahme aus, dass in einer solarisierten Platte jedes Bromsilberkörnchen von einer gegerbten für den Entwickler nicht oder schwer passierbaren Haut umgeben ist.

Ausdrücklich werden noch zwei weitere Annahmen eingeführt: Dass das Bromsilberkörnchen selbst in seinen Eigenschaften mit gewöhnlichem belichteten Bromsilber identisch, also insbesondere normal entwickelbar ist, ferner, dass die beim Versuch angewendeten Agenzien diese Eigenschaften, insbesondere die der Entwickelbarkeit, nicht beeinflussen.

Zu den Versuchen wurden Schleussner- und Agfatrockenplatten und eine geringere Handelsmarke, „Spezialplatte", verwendet, die für unsere Zwecke besonders bequem war, weil sie sehr leicht solarisierte.

Es wurde überall unter dem Photometer belichtet, und zwar war die Belichtungszeit so gewählt, dass die ersten Photometerstufen (die lichtdurchlässigsten) sich solarisiert, die letzten (die am wenigsten lichtdurchlässigen) sich normal entwickelten, dass also in der Mitte der Platte ein Maximum der Schwärzung lag. „Aufhebung" der Solarisation bedeutet demnach Wanderung des Maximums nach der lichtdurchlässigern Seite des Photometers, Wanderung nach der weniger lichtdurchlässigen Seite desselben „Vermehrung" der Solarisation. Schleussnerplatten solarisieren bei Auerlicht 50—100mal, Agfaplatten 25—50mal langsamer als Spezialplatten, das soll heissen: Man muss Schleussnerplatten 50mal so lang belichten als Spezialplatten, um das Maximum in dieselbe Stufe zu bekommen. Nach drei Minuten Exposition in 50 cm von der Auerlampe unter Photom. Nr. 2 zeigen Spezialplatten das Maximum in der fünften Stufe.

b. Versuche, die Gerbung in solarisierten Bromsilberschichten indirekt nachzuweisen.

Es ist immer gesagt worden, dass es durch Standentwicklung, insbesondere aber durch Bromkalium im Entwickler gelingt, Solarisation weitgehend aufzuheben. Die Erklärung dafür wurde darin gefunden, dass der Entwickler bei Verlangsamung des Entwicklungsprozesses Zeit finde, die gegerbten Häutchen zu durchdringen, ehe die Entwicklung der übrigen Bildstellen allzuweit vorgeschritten ist.

Ich habe gegen 50 Platten, die in der angegebenen Weise belichtet worden waren, mit verschiedenen Standentwicklern (Glycin, Rodinal 2:1000, Metolsulfit ohne Alkali) entwickelt und konnte nicht ein einziges Mal Wanderung des Solarisationsmaximums aus derjenigen Stufe beobachten, in welcher es sich beim Parallelversuch mit Normaleisenentwickler befand, obwohl ich die Standentwicklung bis auf acht und zehn Stunden hinaus verzögerte.

Versuch 12. Standentwicklung verschiebt das Solarisationsmaximum nicht. Die Lage des Maximums ist von der Entwicklersubstanz unabhängig.

Versuche mit Bromkalium ergaben das gleiche, wie die folgende kleine Tabelle zeigt (S. 340).

Es ist sehr bemerkenswert, dass die Gradation der Platten nach der Bromkaliumentwicklung im normalen Teil unvergleichlich besser war als die der Parallelplatten im Normaleisenentwickler.

Versuch 13. Bromkalium im Entwickler verschiebt das Solarisationsmaximum nicht.

Platte: Schleussner Extra-Rapid.
Belichtung: 4 Minuten an der Bogenlampe, Photom. 2.

Plattenstreifen Nr.	Maximum in norm. Eisenentwickler	Entwickler	Bromkaliummenge	Maximum in bromkalihaltigem Entwickler	Entwicklungszeit	Bemerkungen
1	5. Stufe	Eisen	10 g Bromkalium auf 100 g Entwicklerlösung	4. Stufe	$2^1/_2$—3 Stunden	Alle entwickelten Stücke waren aus derselben Platte geschnitten
2	„	Metol		„		
3	„	Rodinal 1:30		5. Stufe		
4	„	Hydrochinon		„		
5	„	Pyrogallol		„		

Die Platten waren sämtlich stark gelbschleierig.

Nun verband ich die Methode der Standentwicklung damit, dass ich die ganze Platte vor dem Entwickeln gerbte. Es lässt sich vermuten, dass auf diese Weise auch die sonst normal sich entwickelnden Bromsilberkörnchen von einer gegerbten Haut umgeben, die Diffusionsunterschiede also gemindert werden. Die Entwicklungszeit wird so noch verlängert.

Gegerbt wurde mit 10 und 20%iger Formalinlösung. Die dadurch bewirkte Gerbung ist so stark, dass sich die Schicht gewöhnlich vom Glase löst, was für die Verschiebung des Solarisationsmaximums nach der lichtdurchlässigern Seite des Photometers insofern günstig ist, als der Entwickler so auch von der Rückseite eindringen kann, wo man sich das durch die Lichtwirkung entstandene gegerbte Häutchen dünner, durchlässiger denken muss.

Unter beiläufig 50 Versuchen, die mit verschiedenen Plattensorten und Entwicklern angestellt waren, beobachtete ich zweimal Wanderung des Maximums nach hell um eine Stufe.

Versuch 14. Gerbung der ganzen Platte verbunden mit Standentwicklung verschiebt das Solarisationsmaximum nicht.

Hier dauerte die Standentwicklung bis zu 18 Stunden. Wiederholung der Versuche mit 2%igem Chromalaun als Gerbemittel bestätigte das vorher erhaltene Ergebnis.

Badet man die Platte vor dem Entwickeln lange in schwacher Säure und wäscht kurz aus, so lässt sich nach der Gerbungstheorie erwarten, dass man in den gegerbten Häutchen mehr Säure zurückbehält als in der übrigen ungegerbten Gelatine. Entwickelt man dann mit einem alkalischen Entwickler, so hat man der Diffusionsbehinderung noch Neutralisation des Entwickleralkalis in der gegerbten Schicht hinzugefügt. Man entwickelt dann die solarisierten Stellen mit dem

schwächsten, die normal belichteten mit dem stärksten Entwickler und muss „Vermehrung" der Solarisation erwarten.

Das Umgekehrte sollte eintreten, wenn man ganz kurz in Säure badet und nicht auswäscht.

Beides wurde versucht, ohne dass es auf die eine oder andere Weise gelungen wäre, das Maximum irgendwie zu verschieben.

Versuch 15. Vorbäder in schwacher Säure mit variiertem Auswaschen verschieben das Solarisationsmaximum nicht.

Die Versuche 12—15 machen es unwahrscheinlich, dass die an die Versuche herangetragene Vorstellung der Gerbungstheorie der Wahrheit entspricht.

Eder hatte gefunden[1]), dass ein Bad, enthaltend:

2 g Kaliumbichromat
2 ccm Salpetersäure spez. Gew. 1·4
100 ccm Wasser

vor dem Entwickeln angewendet, Überbelichtungen von mehrern Millionen Malen normal zu entwickeln möglich mache, hatte aber nicht angegeben, ob und wie lange er nach diesem Bad vor dem Entwickeln gewaschen habe. Das Ergebnis seines Versuchs ist nämlich mit der Gerbungstheorie vereinbar, wenn man sich nach Analogie mit dem vorigen Versuch vorstellt, dass bei kurzem Baden in obigem Chromsäuregemisch mehr davon in die normal belichteten, weil wenig gegerbten Bildstellen eindringt. Das Gemisch wird als ein sehr starkes Oxydationsmittel den eindringenden Entwickler zerstören, seine Oxydationsprodukte wirken selbst vielleicht noch gerbend und diffusionsbehindernd ein, während er in den solarisierten Bildstellen indessen Zeit findet, allmählich einzudringen.

Wir wiederholten deshalb den Ederschen Versuch und variierten die Auswaschzeiten vor dem Entwickeln. Es zeigte sich, dass es für die Aufhebung der Solarisation gleichgültig ist, ob man, ohne nach dem Chromsäurebad auszuwaschen, entwickelt, oder ob man vorher 15 Stunden in fliessendem Wasser auswäscht. In beiden Fällen erhält man Verschiebung des Maximums nach hell um den gleichen Betrag.

Versuch 16. Bei dem Ederschen Chromsäureversuch wird die Aufhebung der Solarisation vom Auswaschen nicht beeinflusst.

Es ist vielleicht nicht unwichtig, zu erwähnen, dass die Entwicklung nach dem Chromsäurebad unverhältnismässig länger dauert (40 Mi-

[1]) Photogr. Korr. 1902, 645. 703.

nuten mit Metolsoda bei 45 Sekunden Vorbaddauer) als gewöhnlich. Ferner hebt das Chromsäurebad die Solarisation auf leicht solarisierenden Platten in kürzerer Zeit auf, als auf schwer solarisierenden. Z. B.:

Plattensorte	Expositionszeit	Maximum im norm. Eisenentwickler Stufe:	Dauer des Chromsäurebades	Maximum nach dem Chromsäurebad im Metolsodaentwickler
Spezial	2′ 30″ am Auerbrenner	5	45″	Die ganze Platte ist normal, also in Stufe 1
Schleussner	4′ an der Bogenlampe	7	1′	6

Das Fixieren verläuft dagegen auch nach dem Chromsäurebad so rasch wie sonst.

Das Ergebnis von Versuch 16 ist mit der Gerbungstheorie unvereinbar.

Versuch 17. a. Bei der physikalischen Entwicklung solarisierter Schichten erhält man das Maximum immer in derselben Stufe wie beim Parallelversuch mit Normaleisenentwickler. b. Fixiert man jedoch nach dem Belichten aus und entwickelt nun physikalisch, so erhält man das ganze Bild normal. c. Das Fixieren der solarisierten Bildstellen nach dem Belichten geht ebenso rasch vor sich wie das der normalen.

Sterry[1]), der diesbezüglich genauer experimentiert hat als ich, erhielt auch bei der physikalischen Entwicklung nach dem Fixieren Solarisation, jedoch zugleich Verschiebung des Maximums nach hell.

Bei meinen — allerdings nur etwa 10 — Versuchen zeigte sich dies nicht. Alle meine so erhaltenen Platten nahmen von hell nach dunkel gleichmässig ab.

Reproduktion 7, (Schema: a. physikalisch entwickelt, b. chemisch entwickelt, c. nach dem Fixieren physikalisch entwickelt), zeigt drei aus derselben Platte geschnittene, gleich lange belichtete Streifen, von denen der erste mit Eisenentwickler, der zweite physikalisch (Metolzitronensäure, Gummi), der dritte nach dem Fixieren physikalisch entwickelt ist.

17 b. und c. sprechen gegen Gerbung, da nicht einzusehen ist, wie die Gerbung durch das der Entwicklung vorangehende Fixierbad hätte vernichtet werden sollen. Zum Überfluss überzeugte ich mich durch

[1]) Eders Jahrbuch 1899, 289.

den Versuch, dass Formalingerbung durch Fixiernatronbäder nicht verändert wird.

Bemerkt sei noch: Wenn nach dem Ederschen Chromsäurevorbad physikalisch entwickelt wird, erhält man das Maximum in dieselbe Stufe wie bei der chemisch entwickelten Parallelplatte.

Hier zeigt sich die weitgehende Parallelität zwischen physikalischer und chemischer Entwicklung am besten.

Wird nach dem Chromsäurebad ausfixiert und dann physikalisch entwickelt, so erhält man die ganze Platte normal.

Versuch 18.

a. Wenn in einer solarisierten Platte jedes Bromsilberkörnchen von einer gegerbten Haut umgeben ist, sollen nach der Belichtung eingebrachte Goldkeime nicht chemisch entwickelbar sein, denn erstens verhindert die gegerbte Haut die nach einem frühern Versuch nötige nahe Nachbarschaft von Keim und Korn, und zweitens kann der Entwickler zu den Bromsilberkörnchen nicht zudringen und sie folglich nicht reduzieren. b. Werden Keime vor der Belichtung eingebracht, so mag eine nahe Berührung von Keim und Korn wohl stattfinden, chemisch entwickelbar sollen die Keime indessen auch jetzt nicht sein, da die bei der Belichtung gebildete Haut, wie oben, das Zudringen des Entwicklers verhindert.

Auf Grund dieser Uberlegung sind die nachstehenden beiden tabellarisch beschriebenen Versuche angestellt.

Versuch 18a.

Platte *a*	Unbelichtet ausfixiert, gewaschen, getrocknet, also glasklare Gelatine	In derselben Goldchloridlösung gleich lange gebadet, diese eintrocknen gelassen	In demselben Normaleisenentwickler gleich lange entwickelt und fixiert
Platte *b*	gleich lange bis zu starker Solarisation belichtet		
Platte *c*			

Hier ist demnach in

a. Schwärzung durch Keime allein,
c. durch Belichtung allein,
b. durch beide zusammen.

Wenn die Gerbungstheorie richtig ist, soll die Schwärzung von b. nur so dicht sein wie die von a. und c., also von a. und c. hintereinander gelegt.

Der Versuch ergab, dass sie etwa fünfmal so dicht war (Reproduktion 8a).

Versuch 18b.

Platte *a*	Goldkeime durch aufeinanderfolgendes Baden in denselben Goldchlorid- und Ferrosulfatlösungen eingebracht	ausfixiert	
Platte *b*		gleich lange bis zu starker Solarisation belichtet	gleich lange in demselben Normal-Eisenentwickler entwickelt und fixiert
Platte *c*			

Demnach ist in

a. Schwärzung durch Keime allein,
c. durch Belichtung allein,
b. durch Keime und Belichtung.

Die Schwärzung in b. war auch hier etwa fünfmal so dicht als in a. und c. (Reproduktion 8b).

Es sei bemerkt, dass die Entwicklung von 1b. und 2b. ganz rasch verlief, so dass es ausgeschlossen ist, dass etwa nur die untern, vom Licht nicht mehr getroffenen Bromsilberschichten sich an den Keimen entwickelt hätten.

Auch dieser Versuch widerspricht der Gerbungstheorie. Zugleich widerlegt er Möglichkeit 2 des eingangs aufgestellten Schemas.

Es gelingt leicht, diesen Versuch noch weiter so auszubauen, dass er besonders geeignet wird, die verschiedene Wirkung von solarisierender Belichtung einerseits, künstlicher Gerbung anderseits zu illustrieren. Nach Art der vorhergehenden Versuche beschrieben, stellt er sich folgendermassen dar:

Platte *a*	gleich lange bis zu starker Solarisation belichtet	in gemeinsamen Bädern Goldkeime eingebracht	gegerbt mit 5% Formalin	im gleichen Entwickler gleich lange entwickelt
Platte *b*				
Platte *c*				

Es zeigte sich, dass sich auf Platte c. fast nichts entwickelt hatte; Platte b. schwärzte sich stark, Platte a. unverhältnismässig weniger als b.

Bei diesem Versuch konnten alle Operationen mit den drei Platten, Fällen der Keime, Gerben, Entwickeln, bei vollem Tageslichte vorgenommen werden.

c. Versuche, die Gerbung in solarisierten Bromsilberschichten direkt nachzuweisen.

Da die zu Eingang des vorigen Kapitels erwähnten einfachen Methoden zum direkten Gerbungsnachweis sich teils als unzuverlässig, teils als unempfindlich erwiesen hatten, versuchten wir, auf dem folgenden, etwas umständlichern Wege zum Ziel zu gelangen.

Zwei Platten, 1 und 2, gleicher Packung und gleichen Formates (Schleussner 6×9) wurden unbelichtet ausfixiert, ausgewaschen und getrocknet. Wir erhielten so zwei leere Gelatineschichten von verlässlich übereinstimmenden Eigenschaften.

1 wurde gegerbt, 2 nicht. Nach dem Gerben wird 1 abermals ausgewaschen und getrocknet.

1 und 2 kommen mindestens 24 Stunden lang in dieselbe konzentrierte Kupfersulfatlösung, so dass angenommen werden kann, die Lösung steht innerhalb und ausserhalb der Gelatine im Verteilungsgleichgewicht.

1 und 2 werden abgespült, jede Platte für sich, unter guter und gleicher Rührung in gleichen Wassermengen gleichlange ausgewaschen. Man darf erwarten, dass in gleichen Zeiten aus 1, der gegerbten Platte, weniger Kupfersulfat herausdiffundieren wird, als aus 2.

Man hat nun zwei Waschwässer, die sehr verdünnte und in ihren Konzentrationen etwas verschiedene Kupfersulfatlösungen vorstellen. Um diesen Konzentrationsunterschied, der ein Mass für die Gerbung von 1 ist, zu messen, werden die beiden Waschwässer als Katalysatoren bei der Reaktion Persulfat—Jodwasserstoff benutzt. Wie bekannt[1]) beschleunigt Kupferion bei Gegenwart von Eisenion diese Reaktion auch in geringer Menge sehr stark. Die Reaktion, welcher Waschwasser 2 als Katalysator zugesetzt ist, soll rascher laufen. Wir erhalten also schliesslich ein Mass für die Gerbung durch Zeitunterschiede. Wir messen Gerbungen in Minuten Reaktionsgeschwindigkeit, vielmehr Minuten Unterschied zwischen zwei Reaktionsgeschwindigkeiten.

Namentlich die Reproduzierbarkeit der bei dieser Methode erhaltenen Zahlen schien von vornherein fraglich. Wie die folgenden Tabellen zeigen, stimmen indessen die unabhängigen Parallelversuche mit ungegerbten Platten so gut überein, als man wünschen kann, wenn beachtet wird, dass einerseits die vier Platten 1 und 2, anderseits die vier Platten 3 und 4 je in derselben Schale mit der konzentrierten Kupfersulfatlösung gelegen hatten.

---

[1]) Price, Diese Zeitschr. **27**, 474 (1898).

Zur Messung der Reaktionsgeschwindigkeit wurden nach Price Lösungen benutzt, die im Reaktionsgemisch in bezug auf $K_2S_2O_8$ ungefähr $^1/_{80}$, auf KJ ungefähr $^1/_{40}$ äquivalentnormal waren.

Die Reaktion wurde jedesmal angesetzt durch Vermischen von 100 ccm $K_2S_2O_8$ (ungefähr 3·375 g im Liter, etwa $^1/_{80}$ molekularnormal), 100 ccm KJ (ungefähr 8·3 g im Liter, etwa $^1/_{20}$ molekularnormal) und 10 ccm der Waschwässer. Das Reaktionsgemisch enthielt von vornherein $^1/_{32000}$ Mol Eisenion und $^1/_{200}$ Mol Schwefelsäure.

Der Titer des Persulfats war in sämtlichen Versuchen der Tabellen 1 und 2 gleich, und zwar 0·012 42, ebenso der des Jodkaliums zu 0·0242. Aus dem Reaktionsgemisch wurden jedesmal 25 ccm herauspipettiert und das ausgeschiedene Jod mit $^1/_{100}$ Thiosulfat gemessen.

Die Konstante ergibt sich aus der Formel:

$$k = \frac{\log \frac{B(A-x)}{A(B-x)}}{(A-B)\vartheta};$$

worin nach obigem $A = 57{\cdot}6$; $B = 29{\cdot}6$.

Aus den Versuchszahlen wurden jedesmal die Zeiten berechnet, die zur Vollendung eines Drittels der Reaktion nötig sind, und verglichen.

Die folgenden Tabellen geben über die Versuche Auskunft.

Tabelle 1.

Gerbungsmittel: Formalin.
Schleussnerplatten 6 × 9 cm.

I.

Gegerbt mit Formalin 0·1%			Parallelversuch mit ungegerbter Platte			Gemeinsame Auswaschzeit
Zeit in Minuten	Titer in $^1/_{100}$-Thiosulfat	Konstante	Zeit in Minuten	Titer in $^1/_{100}$-Thiosulfat	Konstante	
13	2·27	4·3	11·5	3·19	7·2	10 Minuten
23·5	3·92	4·1	21·75	5·44	6·5	
34	5·37	4·3	32·5	7·26	6·4	
48·5	7·04	4·1	46·75	9·10	5·8	
50·5	7·45	4·1				
		4·2			6·5	
$t_{1/3}$ = 75 Minuten			$t_{1/3}$ = 47 Minuten			

Differenz: 28 Minuten.

Bei Versuch VII ist die Grenze der nach dieser Methode nachweisbaren Gerbungen erreicht.

II.

Gegerbt mit Formalin 0·05%			Parallelversuch mit ungegerbter Platte			Gemeinsame Auswaschzeit
t	x	h	t	x	k	
12	2·95	6·3	13	3·73	7·5	8 Minuten
19·5	4·49	5·9	21	5·43	6·8	
30	6·20	5·7	30	7·03	6·5	
38	7·30	5·4	39·5	8·40	6·3	
53	9·06	5·1				
		5·7			6·8	
$t_{1/2}$ = 57 Minuten			$t_{1/2}$ = 48 Minuten			

Differenz: 9 Minuten.

III.

Gegerbt mit Formalin 0·01%			Parallelversuch mit ungegerbter Platte			Gemeinsame Auswaschzeit
t	x	k	t	x	h	
8	2·42	6·9	12·5	4·12	8·3	5 Minuten
18	4·87	7·1	19·5	5·74	7·8	
25	6·24	6·8	26·75	7·17	7·4	
37·25	8·13	6·2	39	9·02	6·8	
50	9·64	5·9	52·5	10·50	6·3	
		6·6			7·3	
$t_{1/2}$ = 49·5 Minuten			$t_{1/2}$ = 44·5 Minuten			

Differenz: 5 Minuten.

IV.

Gegerbt mit Formalin 0·001%			Parallelversuch mit ungegerbter Platte			Gemeinsame Auswaschzeit
t	x	k	t	x	k	
10·5	2·94	7·0	8·5	2·72	7·7	3 Minuten
16·5	4·48	7·1	14·67	4·50	7·8	
23·5	5·84	6·6	22	5·98	7·3	
30·75	7·01	6·5	29·5	7·33	6·8	
37·75	8·07	6·3	36·5	8·35	6·7	
			48·75	10·48	6·8	
		6·7			7·2	
$t_{1/2}$ = 48·5 Minuten			$t_{1/2}$ = 45 Minuten			

Differenz: 3·5 Minuten.

Die beiden Versuche der Tabelle 2 sind sowohl untereinander, als auch mit denen der Tabelle 1 nicht vergleichbar. Bei Versuch VII wurden dem Reaktionsgemisch nicht 10 ccm Waschwasser wie sonst, son-

V. Kontrollversuch ohne Zufügung von Waschwasser.

t	x	k
14·5	1·86	3·3
24·75	2·96	2·9
35·25	4·05	2·9
58·75	6·08	2·9
69·5	6·94	2·7
		2·9

$t_{1/2} = 104$.

Tabelle 2.

Gerbungsmittel: Chromalaun.
Schleussnerplatte 6×9 cm.

VI.

Gegerbt mit Chromalaun 0·05%.			Parallelversuch mit ungegerbter Platte		
t	x	k	t	x	k
12·7	2·64	5·2	13·75	3·14	5·3
19·25	4·17	5·6	22	4·67	5·5
29·5	5·44	4·9	31	6·13	5·2
38	6·67	4·9	39	7·22	5·1
56·5	8·72	4·6	50	8·53	5·0
		5·0			5·2
$t_{1/2} = 59·7$ Minuten			$t_{1/2} = 57·5$ Minuten.		

Differenz: 2·2 Minuten.

VII.

Gegerbt mit Chromalaun 0·005%.			Parallelversuch.		
t	x	k	t	x	k
18	4·84	9·0	24	6·14	9·1
24·75	6·13	8·6	35·5	7·92	8·7
36·25	7·90	8·2	43	8·83	7·9
44	8·79	7·7	60	10·72	7·4
		8·4			8·3
$t_{1/2} = 35·4$ Minuten			$t_{1/2} = 35·8$ Minuten.		

Differenz: — 0·4 Minuten.

dern 25 ccm zugesetzt, was die grosse Reaktionsgeschwindigkeit erklärt. Ausserdem ist zu den Versuchen der Tabelle 2 eine andere Kupfersulfatlösung verwendet worden.

Es blieb noch der letzte Schritt zu tun, nämlich, diese Methode auf solarisierte Platten anzuwenden. In Tabelle 3 sind vier diesbezügliche Versuche beschrieben.

Tabelle 3.

Anwendung der Methode auf solarisierte Platten.

Lumièreplatte 6 × 9 cm.

$K_2S_2O_8$: Titer 0·01178; KJ: Titer 0·0263; sonst wie früher.

VIII.

6 Minuten am Auerbrenner belichtet, ist stark solarisiert (Vergleichsplatte wird entwickelt)			Parallelversuch mit unbelichteter Platte.		
t	x	k	t	x	k
6	3·34				
16	6·54	10·7	17·5	6·86	10·4
23·5	8·46	10·1	25	8·78	10·2
31·5	10·15	9·7	34	10·55	9·4
40·5	11·83	9·4	42	11·96	9·2
		10·0			9·8
$t_{1/2}$ = 26 Minuten.			$t_{1/2}$ = 26·5 Minuten.		

Differenz: — 0·5 Minuten.

IX.

6 Minuten am Auerbrenner unter zwei Lagen Pauspapier belichtet, ist noch stark solarisiert			Parallelversuch mit unbelichteter Platte.		
t	x	k	t	x	k
4·5	2·72	—	5·5	2·39	—
12·5	4·14	8·10	13·5	4·50	8·5
20·0	5·96	7·9	21	6·22	7·9
27	7·35	7·6	27·7	7·60	7·5
40·5	9·77	7·2	41·5	9·98	7·2
50·0	11·15	7·0	51·25	11·14	6·8
		7·6			7·6
$t_{1/2}$ = 34·0 Minuten			$t_{1/2}$ = 34·0 Minuten		

Differenz: 0.

Selbstverständlicherweise wurden alle Operationen bei diesen beiden Versuchspaaren in der Dunkelkammer vorgenommen, bis die vier Waschwässer erhalten waren. —

Als allgemeines Resultat der Versuche des vorigen Abschnitts, die Gerbung in solarisierten Platten indirekt zu erweisen, ergibt sich: Von den zu diesem Zweck angestellten Versuchen sprach

für Gerbung: keiner, gegen Gerbung: alle;

auch die obige Versuchsreihe führt zu demselben Endergebnis.

Im Hinblicke auf das gesamte Versuchsmaterial kommen wir also zu dem Schlusse: Gerbung, oder allgemeiner: Diffusionsbehinderung des Entwicklers durch Veränderung des Bindemittels

scheint die Ursache des Solarisationsphänomens in Bromsilbergelatine nicht zu sein.

Im besondern schliesst Versuch 18, Möglichkeit 2 des eingangs aufgestellten Schemas, Verwandlung des gesamten Bromsilbers in eine schwer reduzierbare Modifikation, aus. Das Ergebnis der letzten Versuchsreihe spricht gegen jede Annahme einer Veränderung der Oberfläche der Schicht in dem Sinn, als ob durch lange Belichtung die Diffusion des Entwicklers, insbesondere in der obersten Schicht behindert würde (Liesegang). Eine solche Veränderung müsste sich bei diesen Versuchen zuallererst geltend machen. Da auch die Gerbungstheorie widerlegt scheint, bleibt von den eingangs aufgestellten Möglichkeiten nur Möglichkeit 1 übrig.

Wir folgern also, dass wir es mit einer stofflichen Veränderung des Keimes des latenten Bildes, als Ursache des Solarisationsphänomens zu tun haben. Diese Folgerung soll künftigen Versuchen als Grundlage dienen.

Die Ergebnisse von Versuch 16 würden in dieser Sprache bedeuten, dass starke Oxydationsmittel (auch Persulfat bewirkt nach Schaum normale Entwickelbarkeit solarisierter Schichten) die Substanz des solarisierten Bildes in eine solche überführen, die mit *Ag* feste Lösungen zu bilden vermag. Der Umstand, dass solarisierte Schichten nach dem Fixieren physikalisch normal entwickelbar sind (Versuch 17 b), weist darauf hin, dass auch die Substanz des solarisierten Bildes mit Thiosulfat in *Ag* und etwas in Thiosulfat Lösliches zerfällt.

Hiermit wären einige schwache Anhaltspunkte für die weitere Untersuchung gewonnen.

Dass wir zuletzt Solarisation auf bindemittelfreier Platte in einwandfreier Weise erhalten haben, vermag diesen Anhaltspunkten keinen weitern zuzufügen, ausgenommen die Bestätigung des auf indirektem Wege bereits gefundenen negativen Resultats, dass das Bindemittel für das Solarisationsphänomen bedeutungslos ist.

d. Solarisation auf bindemittelfreier Platte[1]).

Unter den vielen Fällungen, die im Laufe der Arbeit auf bindemittelfreien Platten verarbeitet wurden, befanden sich zweimal solche, die Solarisationserscheinungen zeigten. Ich erhielt auf diesen Platten bei

[1]) Während diese Arbeit im Gange war, gelang es Schaum und Braun (Zeitschr. f. wissensch. Photogr. 1904, S. 285) Solarisation auf bindemittelfreien Platten zu erhalten. Da sie aber mit Bromammonium arbeiteten, somit die Amidogruppe nicht fernhielten, war eine Wiederholung dieses Versuchs mit nach Luthers Rezept hergestellten Platten wünschenswert.

Belichtungen, die sonst normale Bilder gaben, ein Maximum. Nach dem Belichten waren z. B. Stufe 1 und 2 des Photometers direkt sichtbar, Stufe 1 naturgemäss dunkler als 2. Beim Entwickeln überholte aber Stufe 4 alle übrigen, so dass nach dem Entwickeln 4 am dunkelsten war, und von da die Schwärzung nach links und rechts abnahm. Davon unabhängig, änderte sich das Verhältnis zwischen 1 und 2 nicht, 1 blieb wie zu Anfang dunkler als 2, ohne sich zu entwickeln.

Wie schon erwähnt, zeichnen sich bindemittelfreie Platten, die solarisieren, dadurch aus, dass das Bild auf ihnen sehr lange latent bleibt.

Die erste Fällung, die Solarisation gab, fiel in die erste Zeit der Arbeit. Es blieb unkontrollierbar, warum die Platten dieser Fällung solarisierten, die von vielleicht 20 spätern, scheinbar unter denselben Bedingungen hergestellten aber nicht.

Ein Jahr lang konnte ich dann Solarisation auf bindemittelfreier Platte nicht wiedererhalten.

Gegen das Ende der Arbeit stellte ich folgenden Versuch an:

Ich zerlegte eine Fällung bindemittelfreier Platten ($AgNO_3$ $^1/_{20}$, HBr $^1/_{11}$, gleiche Volumina, Vermischungstemperatur $AgNO_3$ 17°, HBr 16°) in Teilfällungen dadurch, dass ich aus 7 cm hoher Schicht sedimentieren liess und zum ersten Male nach fünf Tagen absaugte, die abgesaugte Milch über frische Platten goss, zum zweiten Male nach sechs Tagen absaugte, wiederum auf frische Platten goss und nun auch den feinsten Staub absitzen liess, was zwei Monate dauerte. Ich erhielt so drei Teilfällungen, T_1, T_2, T_3, von denen T_1 am grobkörnigsten, T_3 am feinkörnigsten war. Jede Teilfällung bestand aus vier Platten.

Dieser Versuch bestätigte frühere Vermutungen (vgl. Seite 322) insofern, als die Platten T_1 unempfindlich waren, etwa viermal unempfindlicher als die der Teilfällung T_2. Auf den vier Platten der Teilfällung T_2 erhielt ich in reproduzierbarer Weise Solarisation.

Ich versuchte sofort, unter genauer Einhaltung obiger Versuchsbedingungen eine grössere Anzahl solarisierender Platten herzustellen, aber bisher vergeblich, ohne dass ein Anhaltspunkt dafür vorläge, was schuld an den wiederholten Misserfolgen sein mag.

Die Platten der Fällung T_3 schleierten im Entwickler total, wie nicht anders zu erwarten war.

Wir sind also nur in der Lage, die Tatsache mitzuteilen, dass bindemittelfreie Platten solarisieren können. Obgleich es wahrscheinlich ist, dass über das Wesen des Solarisationsphänomens auf dem Wege der Untersuchung bindemittelfreier Platten am ehesten etwas in Erfahrung zu bringen sein dürfte, und obgleich wir im Hinblick darauf alle Mühe auf diesen Gegenstand verwendet haben, ist es uns doch nicht gelungen, mit solarisierenden bindemittelfreien Platten mit Sicherheit zu experimentieren. Weitere Versuche hierüber sind im Gang.

Die wesentlichen Ergebnisse der Arbeit seien dahin zusammengefasst:

1. Das latente Lichtbild auf Chlor- und Bromsilber besteht aus einer festen Lösung von Subhalogenid und (resp. oder) Silber in Silberhalogenid. Die feste Lösung ist arm an Subhalogenid (oder Silber) und sehr widerstandsfähig gegen Oxydations- und Reduktionsmittel.

2. Als Entwicklungskeim für chemische sowohl, als auch physikalische Entwicklung dürfte jede Substanz dienen können, die mit Silber feste Lösungen zu bilden vermag.

Gold, Platin, Rhodium, Iridium, Schwefelsilber (Silber) vermögen als Entwicklungskeim zu wirken.

3. Die Entwickelbarkeit des latenten Lichtbildes dürfte auf der Fähigkeit der geschilderten festen Lösung beruhen, mit Silber und Silbersubhalogenid feste Lösungen zu bilden.

Das Silberhalogen der Schicht wird durch den Entwickler sowohl zu Silber, als auch zu Silbersubhalogenid reduziert.

4. Das Solarisationsphänomen hat weder Verwandlung des gesamten Bromsilbers in eine schwer reduzierbare Modifikation, noch

5. Diffusionsbehinderung des Entwicklers (Gerbung) durch im Licht verändertes Bindemittel zur Ursache.

6. Es wurde Solarisation auf bindemittelfreier Platte erhalten.

7. Es wurde eine empfindliche Methode ausgearbeitet, Gerbungen nachzuweisen und zu vergleichen.

Zum Schlusse drängt es mich, Herrn Prof. Dr. Robert Luther, auf dessen Anregung hin und unter dessen Leitung diese Arbeit ausgeführt wurde, sowie den Herren Dr. Emil Baur und Dr. Herbert Freundlich für Rat und Hilfe den herzlichsten Dank zu sagen.

Leipzig, Physikalisch-chemisches Institut der Universität,
im März 1905.

Einige Konstanten des *p*-Azophenetols.

Von

F. Dreyer und Th. Rotarski.

(Mit 6 Figuren im Text.)

Der Übergang aus einer Modifikation in die andere wird wohl meist am Quecksilberjodid veranschaulicht; dabei kann die Volumenänderung nur durch eine empfindliche Übertragung nachgewiesen werden[1]), und der von einem Farbenumschlag begleitete Übergang geht recht langsam vor sich, so dass man genötigt ist, ihn durch Reiben zu beschleunigen. Viel geeigneter zu Vorlesungszwecken dürfte die von uns untersuchte Substanz, das *p*-Azophenetol, sein, da die unter normalen Umständen schnell verlaufende Umwandlung von einer deutlichen Farben- und Volumenänderung (es bläht sich dabei auf) begleitet ist.

Da nun keiner der Forscher, die *p*-Azophenetol untersucht haben, auf eine Enantiotropie dieses Stoffes hinweist[2]), anderseits *p*-Azophenetol als „flüssiger Kristall" von Amerio[3]) angesprochen ist — mit Unrecht, wie der eine von uns in Gemeinschaft mit K. Kowalevsky[4]) nachgewiesen hat —, so haben wir diesen Stoff näher auf seine physikalischen Eigenschaften untersucht, um über das Wesen der Umwandlung Klarheit zu gewinnen.

Darstellung des Präparats.

30 g metallisches Natrium werden in 500 g absolutem Alkohol gelöst, 50 g *p*-Nitrophenetol hinzugetan und fünf Stunden in siedendem

[1]) W. Ostwald, Lehrbuch der allgem. Chemie (2. Aufl.) II, 2a, 412 (1902).

[2]) Herr Prof. Dr. O. Lehmann teilte uns mit, dass er die „Aufblähungserscheinungen" bereits früher an einem Präparat des Herrn Rotarski beobachtet habe, doch nicht so vollkommen, wie an dem von uns untersuchten Präparat, von dem wir im April 1905 Herrn Prof. Dr. O. Lehmann eine Probe übersandten. Es handelt sich, wie er weiter schreibt, um dieselben Erscheinungen, die er früher in Wied. Ann. **25**, 173 (1885) als „spontane durch innere Kräfte hervorgerufene Formänderungen kristallisierter fester Körper" beschrieben hat, und auf die er neuerdings (Drud. Ann. **17**, 728. 1905) wieder zurückkommt.

[3]) Il nuovo Cimento 1901, II, 283. Referate in dieser Zeitschr. **44**, 379 (1903) und Beibl. **27**, 25 (1904).

[4]) Ber. d. d. chem. Ges. **36**, 3158 (1903).

Wasserbade in einen Kolben mit Rückflusskühler erhitzt; darauf wird der Alkohol abdestilliert, der Niederschlag mit Wasser gewaschen und ohne weitere Reinigung getrocknet.

Je 5 g der erhaltenen schwarzen Masse werden mit 15 g Eisenfeilspänen vermischt und in einer Retorte, wie bei der Darstellung von Azobenzol aus Azoxybenzol erhitzt, wobei die roten Dämpfe von Azophenetol übergehen. Das Destillat wird aus Äthylalkohol umkristallisiert.

Andere Darstellungsweisen geben wohl eine grössere Ausbeute, doch hat man keine Garantie für Reinheit des Präparats, was in diesem Falle sehr wesentlich ist, da unreines *p*-Azophenetol die Eigenschaften der sogenannten flüssigen Kristalle zeigen kann.

Schmelzpunkt.

Die in der Literatur angeführten Schmelzpunkte differieren zum Teil bedeutend. E. Hepp[1]) gibt 157°, B. Schmitt und Möhlau[2]) 160°, Andreae[3]) 158° und K. Kowalevsky[4]) 158°.

Wir haben den Schmelzpunkt nach der einzigen einwandfreien Methode — aus den Erwärmungs- und Abkühlungskurven — mit einem in $^1/_5{}^0$ geteilten, von der Physikalisch-Technischen Reichsanstalt geprüften Anschützthermometer, das in 15 g *p*-Azophenetol tauchte, bestimmt. Der Schmelzpunkt war 159·1° (korr. 159·3°), der Erstarrungspunkt 159·2° (korr. 159·4°), der korrigierte Schmelzkristallisationspunkt also 159·35 $\pm$ 0·05°. Die nahe Übereinstimmung der Schmelz- und Erstarrungstemperatur zeugt, ebenso wie die kalorimetrische und dilatometrische Untersuchung, von befriedigender Homogenität unseres Präparats. Vor Bestimmung des Schmelzpunktes wurde das *p*-Azophenetol vier Stunden bei 140—150° erhitzt, um die bei niedern Temperaturen stabile gelbe Form in die rote überzuführen; wird solches unterlassen, so ist der Schmelzpunkt nicht scharf, da ein Gemenge beider Modifikationen zur Schmelzung kommt.

Thermische Bestimmungen.

Vorversuche über die Lage der Umwandlungstemperatur wurden unter gütiger Beihilfe von Herrn S. Zemčužnyj mit dem selbstregistrierenden Pyrometer von Prof. N. Kurnakow[5]) ausgeführt. Die eine

[1]) Ber. d. d. chem. Ges. **10**, 1652 (1877).
[2]) Journ. f. prakt. Chemie (2) **18**, 199 (1878).
[3]) Journ. f. prakt. Chemie (2) **21**, 333 (1880).
[4]) Ber. d. d. chem. Ges. **36**, 3162 (1903).
[5]) Zeitschr. f. anorg. Chemie **42**, 184 (1903).

Lötstelle war in schmelzendem Eise, die andere im Probierrohr mit *p*-Azophenetol. Fig. 1 gibt in dreifacher Verkleinerung die vom Pyrometer auf Bromsilberpapier gezeichneten Abkühlungskurven. Zur Temperaturablesung sind auf demselben Papier zwei Abkühlungskurven vom Pyrometer eingezeichnet: Bernsteinsäure, Schmelzpunkt 180° und Naphtalin 80°. Zwischen beiden liegt die Abkühlungskurve des *p*-Azophenetols. Abgekühlt wurde schnell, etwa 30 Minuten. Aus diesen Kurven berechnet sich der Schmelzpunkt zu 158·8° und die Umwandlungstemperatur zu 93·7°. Wie aus dem Verlauf der Kurve zu ersehen ist, trat vor der Umwandlung eine Unterkühlung um 1·3° ein.

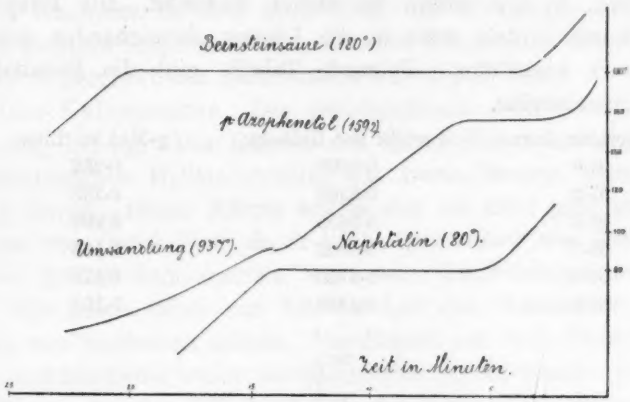


Fig. 1.

Falls das Probierrohr langsamer (im Luftmantel) abgekühlt wird, so erniedrigt sich der Umwandlungspunkt. Wir haben bei langsamem Arbeiten einmal z. B. den Umwandlungspunkt 90·3° gefunden. Durch sehr langsame Abkühlung gelingt bisweilen der Übergang ins metastabile Gebiet. Bei achtstündiger Abkühlung von 160 bis 18° erhielten wir ein Stäbchen der roten Modifikation, das nicht zu Pulver zerfiel. Monatelang hielt es sich bei Zimmertemperatur und zerfiel erst, als wir mit einem Glasstäbchen darüber strichen. Die endgültige Bestimmung des Umwandlungspunktes wurde thermometrisch in derselben Weise, wie die Bestimmung des Schmelzpunktes ausgeführt. Fig. 2 gibt die beobachtete Abkühlungskurve, aus der der Umwandlungspunkt 93·8°, korrigiert 93·65°, zu entnehmen ist, in guter Übereinstimmung mit dem pyrometrisch gefundenen. Bei steigender Temperatur gelang es uns nicht, einen Umwandlungspunkt zu konstatieren, da die Umwandlung in der zu Pulver zerfallenden Masse sehr langsam fortschreitet.

Löslichkeitsbestimmungen.

Mittels einer Giftpipette wurden einem im Ölbade erwärmten Erlenmeyerkolben, der überschüssiges *p*-Azophenetol in Eisessig gelöst enthielt, je 10 ccm der klaren gesättigten Lösung entnommen und in tarierte Porzellanschälchen ausgegossen. Vor Entnahme der Probe hielten wir die Temperatur eine Viertelstunde konstant und rührten die Lösung eifrig durch. An der Pipette haftende Lösungsreste wurden mit Alkohol ins Schälchen gespült, die Essigsäure auf dem Wasserbade abgedampft und die Schälchen bei 130° bis zur Gewichtskonstanz getrocknet. In einer Versuchsreihe wurden so die Löslichkeiten bei sechs Temperaturen, in der andern bei sieben bestimmt. Die Temperaturmessung wurde mittels eines in die Lösung eintauchenden geprüften Thermometers ausgeführt. Folgende Tabelle gibt die Resultate der bessern Versuchsreihe.

Temperatur (korr.)	Gewicht des Gelösten	g-Mol im Liter
99·6	0·6800	0·252
97·2	0·6268	0·232
95·6	0·5655	0·209
93·0	0·5002	0·185
91·0	0·4759	0·176
89·2	0·4138	0·153

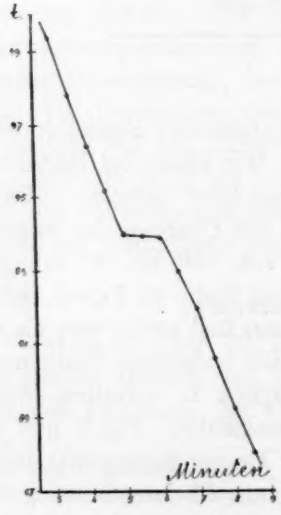


Fig. 2.

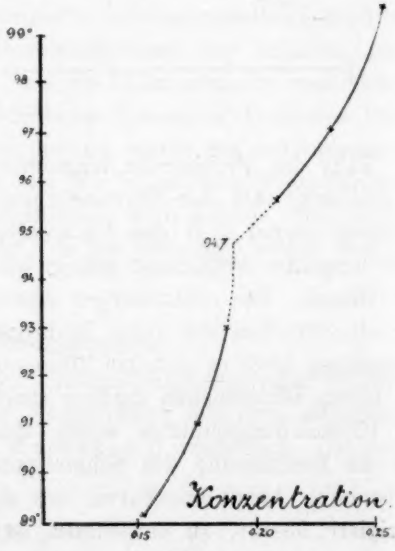


Fig. 3.

Fig. 3 bietet eine graphische Übersicht der Resultate. Der Schnittpunkt beider Teile der experimentell festgelegten Kurve liegt bei 94·7°. Die

Abweichung des durch die Löslichkeitsbestimmung gefundenen Wertes von dem durch thermische Versuche festgelegten ist wahrscheinlich auf nicht genügend genaues Messen der mittels der Pipette entnommenen Lösungsmenge zurückzuführen.

Kalorimetrische Bestimmungen.

Es kam uns weniger auf Genauigkeit der Messungen, als darauf an, *p*-Azophenetol über ein weites Temperaturintervall kalorimetrisch zu untersuchen; daher haben wir uns nach dem Vorgange von O. Petterson[1]) und A. Bogojawlenski[2]) eines mit Quecksilber, statt Wasser, gefüllten Mischungskalorimeters bedient. Die Vorzüge dieses Kalorimeters, besonders für eine ganze Reihe von Messungen, liegen auf der Hand: grössere Empfindlichkeit, schneller Temperaturausgleich und konstanter Wasserwert des Kalorimeters für längere Zeit.

Das Kalorimeter. Das kalorimetrische Gefäss war aus Platin und wog 151·5 g. Das Rühren des Quecksilbers wurde durch einen Berthelotschen Helikoidalrührer aus Platin besorgt, dessen Gewicht 59·1 g betrug. Dieser Rührer erwies sich als nicht ganz geeignet zum Rühren von Quecksilber, da er leicht Quecksilber aus dem kalorimetrischen Gefässe herausspritzte, wenn seine Umdrehungsdauer zu gering ist. Wir haben daher von Zeit zu Zeit den Wasserwert des Kalorimeters neu bestimmen müssen. Vor Beginn und nach Abschluss unserer Untersuchungsreihe wurde das Quecksilber im Kalorimeter gewogen und der Wasserwert des Kalorimeters in bekannter Weise berechnet, wobei für Quecksilber die von Milthaler[3]) gefundenen spezifischen Wärmen benutzt wurden (bei 20° — 0·033082 in Nullpunktskalorien).

Das kalorimetrische Thermometer von L. Golaz in Paris war in $^1/_{50}{}^0$ geteilt und umfasste das Temperaturintervall 18—29°.

Es wurden bloss Hundertstel mit der Lupe abgelesen, und das Thermometer vor dem Ablesen durch den Rührer automatisch geklopft. Zur Berechnung des Wasserwertes des in das Quecksilber eintauchenden Teiles vom Thermometer dienten die auf dem Thermometer eingeätzten Angaben des Herstellers: Quecksilbergewicht 32·33 g, Glasgewicht des Quecksilbergefässes 2·72 g. Das Gewicht des Quecksilbers vor der Versuchsreihe betrug 5471 g, nach den Versuchen 5415 g. Aus den angeführten Daten berechnet sich der Wasserwert (W) des Kalorimeters bei

[1]) Journ. f. prakt. Chemie (2) **24**, 129 (1881).

[2]) Schriften, herausgeg. von der Naturf. Gesellschaft zu Dorpat (russ.) **13**, 51 (1904); Referat in Beibl. **29**, 67 (1905).

[3]) Landolt-Börnstein, Physikalisch-chemische Tabellen, S. 321.

20°: vor den Versuchen zu 189·4, nach den Versuchen zu 187·6, d. h. er hat sich im Laufe der etwa zwei Wochen dauernden Untersuchungen um 1 % geändert. Während der Untersuchungsreihe wurde der Wasserwert noch dreimal nach der Kaloriferenmethode bestimmt. Als Kaloriferen dienten ein Eisenzylinder und Gläschen mit Quecksilber.

Die Kaloriferen. Die Eisenkalorifere bestand aus einem glatt abgedrehten massiven Eisenzylinder, der oben in einen dünnen Eisenstab endete. Der ins Quecksilber eintauchende Teil der Kalorifere wog 60·337 g. Die spezifische Wärme des Eisens wurde gleich nach Füllung des Kalorimeters bestimmt.

Nr. des Versuchs	W	$\Delta t_{korr.}$	t_1	t_2	C
1.	189·4	1·136	53·9	20·68	0·1073
2.	189·4	0·915	47·7	20·74	0·1077
					im Mittel 0·1075

Petterson und Hedelius[1]) fanden die spezifische Wärme des weichen Eisens zu 0·10808. Mittels der Eisenkalorifere ist der Wasserwert des Kalorimeters vor den Versuchen Nr. 8 und 20 bestimmt.

Nr. des Versuchs	$\Delta t_{korr.}$	t_1	t_2	$W\Delta t$	W
7.	1·148	55·2	21·64	217·4	189·4
19.	1·695	71·5	22·40	318·7	188·0

Vor dem Versuch Nr. 28 wurde die Quecksilberkalorifere angewandt. Im Glasgefäss war 52·405 g Quecksilber, dessen mittlere spezifische Wärme zwischen 63·4 und 20° nach der Interpolationsformel von Milthaler[2]) zu 0·03268 gefunden wurde.

Zuerst wurde der durch die Eintragung des leeren auf 63·4° vorgewärmten Glasgefässes verursachte Temperaturanstieg bestimmt, er war 0·205°. Dann wurde das mit Quecksilber gefüllte Gefäss im Erhitzungsbade auf dieselbe Temperatur vorgewärmt und ins Kalorimeter übertragen, was einen Temperaturanstieg von 0·593° (Versuch Nr. 27) zur Folge hatte. Das Quecksilber hat einen Temperaturanstieg von 0·388° hervorgerufen:

$$W = \frac{(t_1 - t_2) . c . g}{\Delta t} = \frac{(63{\cdot}4 - 20{\cdot}9) . 0{\cdot}03268 . 52{\cdot}405}{0{\cdot}388} = 187{\cdot}6.$$

Wenn wir nun für die ersten 18 Bestimmungen den Wasserwert des Kalorimeters (bei 20°) 189·4 setzen, für die nächsten sieben gleich 188·0 und für die letzten acht gleich 187·6, so ist der Fehler, womit diese Werte behaftet sind, nicht höher als 0·4 %.

---

[1]) Journ. f. prakt. Chemie (2) **24**, 143 (1881).

[2]) Wied. Ann. **36**, 910 (1889).

Ausführung der Messungen. Das untersuchte *p*-Azophenetol befand sich in dilatometerartigen Glasgefässen, die bis zu einer bestimmten Marke ins Quecksilber des Kalorimeters getaucht wurden. Das Gewicht des Gefässes bis zur Marke war vor den Versuchen bestimmt; die spezifische Wärme des Glases, aus dem die Gefässe waren, wurde experimentell bestimmt:

$$C_{20{\cdot}1}^{-7{\cdot}4} = 0{\cdot}182 \text{ (Nr. 30)}$$
$$C_{22{\cdot}1}^{72{\cdot}8} = 0{\cdot}185 \text{ (Nr. 32)}$$
$$C_{21{\cdot}0}^{174{\cdot}7} = 0{\cdot}190 \text{ (Nr. 31)}$$
$$\text{im Mittel: } 0{\cdot}186 \pm 0{\cdot}003.$$

Zu den Vorversuchen benutzten wir dünnwandige Gefässe, doch waren wir bald genötigt, zu dickwandigern überzugehen, da die dünnwandigen beim Übergang der II. Modifikation in die I. platzten.

Wir bedienten uns zweier Gefässe:

I. wog bis zur Marke 5·047 und enthielt 2·927 *p*-Azophenetol
II. „ „ „ „ 4·506 „ „ 2·858 „

Die Gefässe mit dem *p*-Azophenetol wurden in dickwandigen Probierrohren, die mit Quecksilber gefüllt waren, vorgewärmt. Ihrerseits waren diese Probierrohre in schmelzende Kryohydrate, mit Wasser oder Kastoröl gefüllte Thermostaten untergebracht. Gewöhnlich genügte eine halbe Stunde, um die Substanz die Badtemperatur annehmen zu lassen. Nur in einem Falle (Nr. 9) hatte die Substanz in einer halben Stunde nicht die Badtemperatur 160° angenommen, wie eine Wiederholung des Versuches bewies. In der Tabelle ist dieser misslungene Versuch mit einer Asteriske bezeichnet, in den Zeichnungen fehlt er.

Das Übertragen der Gefässe aus dem Vorwärmbad ins Kalorimeter dauerte 1—3 Sekunden. Eine Korrektur auf Wärmeverlust beim Übertragen ist nicht angebracht.

Die Berechnungsweise. Bei Berechnung der Korrektion nach Regnault-Pfaundler haben wir ausser der gewöhnlichen Formel noch die von S. Scharbe vorgeschlagene Kontrollformel benutzt, die vorzüglich dazu geeignet ist, auf kleinere Rechenfehler aufmerksam zu machen. Die gewöhnliche Korrektionsformel ist:

$$\Delta\Delta t = \left(\theta_1 + \theta_2 + \theta_3 + \cdots \theta_{n-1} + \frac{\theta_n + \theta_0}{2} - nt'\right)\frac{\eta_1 - \eta_2}{t' - \vartheta'} + n\eta_1,$$

die Kontrollformel:

$$\Delta\Delta t = \left(\theta_1 + \theta_2 + \theta_3 + \cdots \theta_{n-1} + \frac{\theta_n + \theta_0}{2} - n\vartheta'\right)\frac{\eta_1 - \eta_2}{t' - \vartheta'} + n\eta_2.$$

Die Bedeutung der Buchstaben ist aus der nebenstehenden Tabelle zu ersehen, die zugleich die Berechnungsweise illustriert.

Nr. 15. Gefäss Nr. 1.

Das Erhitzungsbad 141·0°. Erhitzungsdauer 1 Stunde. Thermometerablesung jede Miuute.
Die Übertragung dauerte 1·4 Sekunden.

Vorperiode	0	Min.	22·18° = t_0
	1	„	22·18° = t_1
	2	„	22·19° = t_2
	3	„	22·19°
	4	„	22·20°
	5	„	22·21°
	6	„	22·21°
	7	„	22·22°
	8	„	22·23°
	9	„	22·23°
	10	„	22·24°
	11	„	— = θ_0
$n = 3$	12	„	23·54° = θ_1
	13	„	23·59° = θ_2
	14	„	23·60° = θ_n
Nachperiode	15	„	23·60° = ϑ_0
	16	„	23·59°
	17	„	23·59°
	18	„	23·59°
	19	„	23·58°
	20	„	23·58°
	21	„	23·58°
	22	„	23·57°
	23	„	23·57°
	24	„	23·56°

η_1 (der Vorperiode) $= -0{\cdot}006°$
η_2 (der Nachperiode) $= +0{\cdot}004°$
$\eta_1 - \eta_2 = -0{\cdot}010°$

$t' = 22{\cdot}21°$ = Mittlere Temp. der Vorperiode
$\vartheta' = 23{\cdot}58°$ = „ „ „ Nachperiode
$t' - \vartheta' = -1{\cdot}37°$

22·246
23·60
45·843

$$\frac{45{\cdot}843}{2} = 22{\cdot}92° \ldots \frac{\theta_0 + \theta_n}{2}$$
$$23{\cdot}54° \cdots \theta_1$$
$$23{\cdot}57° \cdots \theta_2$$
$$\frac{\theta_0 + \theta_n}{2} + \theta_1 + \theta_2 = 70{\cdot}03°$$
$$nt' = 66{\cdot}63°$$
$$n\vartheta' = 70{\cdot}73°$$

$$\frac{\theta_0 + \theta_n}{2} + \theta_1 + \theta_2 - nt' = +3{\cdot}40° = A$$

$$\frac{\theta_0 + \theta_n}{2} + \theta_1 + \theta_2 - n\vartheta' = -0{\cdot}70° = B$$

$$\frac{A(\eta_1 - \eta_2)}{t' - \vartheta'} = \frac{+3{\cdot}40 \,.\, -0{\cdot}010}{-1{\cdot}37} = +0{\cdot}025$$
$$n\eta_1 = -0{\cdot}018$$
$$\Delta\Delta t_1 = +0{\cdot}007$$

$$\frac{B(\eta_1 - \eta_2)}{t' - \vartheta'} = \frac{-0{\cdot}70 \,.\, -0{\cdot}010}{-1{\cdot}37} = -0{\cdot}005$$
$$n\eta_2 = +0{\cdot}012$$
$$\Delta\Delta t_2 = +0{\cdot}007$$

$$\theta = \theta_n + \Delta\Delta t = 23{\cdot}607°$$
$$\theta_0 = t_n - \eta_1 = 22{\cdot}246°$$
$$\Delta t_{\text{korr}} = 1{\cdot}361°$$

Die Resultate der kalorimetrischen Untersuchung bringt die Tabelle auf Seite 362. In der mit Q überschriebenen Kolumne findet man die von 1 g *p*-Azophenetol bei Abkühlung von der Bad- bis zur Kalorimetertemperatur abgegebenen Wärmemengen. Da die Endtemperaturen des Kalorimeters differieren, so sind alle Daten auf eine gemeinsame Endtemperatur, etwa auf 20°, umzurechnen; die dazu anzubringende Korrektion findet sich unter ΔQ. Eine römische I in der Rubrik der Bemerkungen bedeutet, dass zum Versuch das erste Gefäss (mit 2·927 *p*-Azophenetol) diente; II das zweite.

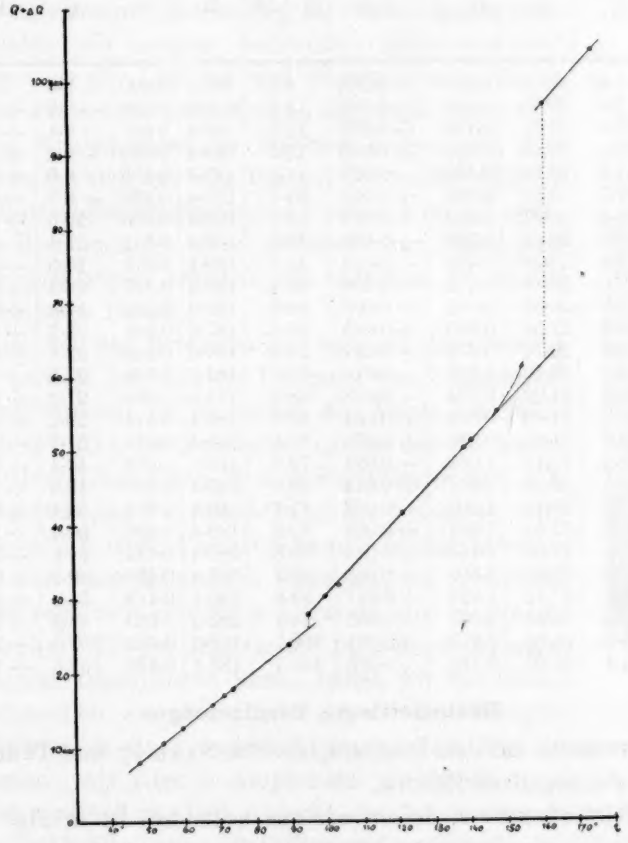


Fig. 4.

Tragen wir nun als Ordinate die Werte $\Delta Q + Q$, und als Abszissen die zugehörigen Temperaturen des Wärmebades ab (Fig. 4), so finden wir graphisch folgende Werte.

Spezifische Wärme der I. Modifikation	93·7— 20·0°	0·350
Spezifische Wärme der II. Modifikation	93·7—159·3°	0·502
Umwandlungswärme von II. in I.		1·6 kal.
Schmelzwärme		35·0 kal.
Spezifische Wärme des flüssigen *p*-Azophenetols	175·5—161·5°	0·521

Aus der vom Pyrometer gezeichneten Abkühlungskurve (Fig. 1) berechnet sich das Verhältnis[1]) der Schmelzwärme zur Umwandlungswärme zu 22·5. Kalorimetrisch finden wir $\frac{35}{1{\cdot}6} = 21{\cdot}9$.

Nr. des Versuches	t_1	t_2	$\Delta t_{\text{korr.}}$	$\Delta\Delta t$	$\frac{t_1+t_2}{2}$	W	c	Q	ΔQ	Bemerkung
29	— 7·4°	20·16°	0·250°	— 0·008	6·4°	187·6	0·300	— 8·3	—	II
22	— 7·4	20·72	0·283	— 0·006	6·7	188·2	0·328	— 9·2	+ 0·2	I
8	0·0	21·23	0·199	+ 0·039	10·6	189·4	0·287	— 6·1	+ 0·4	I
12	0·0	21·25	0·200	+ 0·060	10·6	189·4	0·290	— 6·2	+ 0·2	I
13	+ 1·0	21·36	0·182	— 0·029	11·2	189·4	0·295	— 6·0	+ 0·5	II
6	47·7	19·65	0·266	+ 0·013	33·7	189·4	0·293	+ 8·2	— 0·1	I
5	54·4	20·27	0·331	+ 0·024	37·3	189·4	0·308	10·5	+ 0·1	I
3	59·8	20·02	0·363	+ 0·060	39·9	189·4	0·311	12·4	—	II
4	68·4	19·76	0·474	+ 0·014	44·1	189·4	0·318	15·5	— 0·1	I
26	72·0	20·88	0·516	+ 0·008	46·4	188·2	0·329	16·8	+ 0·3	I
25	73·3	20·38	0·503	— 0·003	46·8	188·2	0·334	17·6	+ 0·1	II
28	89·6	21·52	0·669	+ 0·045	55·6	187·6	0·349	23·7	+ 0·5	II
30	89·8	20·72	0·676	+ 0·021	55·3	187·6	0·346	23·9	+ 0·2	II
34	94·9	20·18	0·752	— 0·010	57·5	187·6	0·368	27·5	—	II
35	94·9	21·02	0·794	— 0·018	58·0	187·6	0·368	27·2	+ 0·4	I
10	99·8	21·63	0·839	+ 0·054	60·9	189·4	0·374	29·2	+ 0·6	I
11	103·7	21·35	0·835	+ 0·083	62·5	189·4	0·379	31·2	+ 0·5	II
24	122·2	22·13	1·062	— 0·021	72·2	188·1	0·404	40·4	+ 0·7	II
16	138·6	23·23	1·261	+ 0·014	80·9	189·3	0·428	49·5	+ 1·1	II
14	141·0	22·43	1·301	— 0·022	81·7	189·4	0·434	51·4	+ 0·8	II
15	141·0	23 61	1·361	+ 0·007	82·3	189·4	0·430	50·4	+ 1·3	I
18	148·5	22·53	1·468	+ 0·014	85·5	189·4	0·434	54·6	+ 0·9	I
17	155·6	22·06	1·509	+ 0·015	88·8	189·4	0·456	60·9	+ 0·7	II
9	160·0	27·12	1·529	+ 0·017	93·6	189·4	0·419	55·8	+ 2·6	I*
23	161·5	26·65	2·031	+ 0·065	94·1	188·0	0·699	94·3	+ 2·4	II
20	175·5	25·88	2·213	+ 0·031	100·7	188·0	0·682	102·0	+ 2·0	II
21	176·4	23·66	2·359	— 0·005	100·1	188·1	0·673	102·6	+ 1·3	I

Dilatometrische Bestimmungen.

Vorversuche mit dem Dilatographen von Sahmen und Tammann[2]) ergaben ein negatives Resultat.

Das Dilatometer, dessen wir uns bedienten, ist in Fig. 5 abgebildet. Durch die Öffnung *g* wurde das Reservoir fast bis zur Hälfte mit Quecksilber angefüllt und bis zum Halse in ein Kastorbad von 165—167° gesenkt. Durch *g* wurde mittels eines Kapillartrichters ge-

[1]) G. Tammann und K. Hüttner, Zeitschr. f. anorg. Chemie **43**, 227 (1904).
[2]) Drud. Ann. **10**, 879 (1902).

schmolzenes *p*-Azophenetol eingefüllt. Wenn nun das Reservoir mit der geschmolzenen Substanz fast gefüllt war, wurde in den Trichter *b* eine geringe Menge Quecksilber eingegossen und mit einem Eisendraht weiter nach unten geschoben. Wenn nun so viel Quecksilber nachgefüllt war, dass das *p*-Azophenetol über der Öffnung *g* eine Kuppe bildete, so wurde der Verschluss *d* zugeschraubt. Ein Vorversuch zeigte, dass der Verschluss das Reservoir luftdicht abschloss, also jedenfalls die Badflüssigkeit nicht hindurchgelangen konnte. Das Dilatometer wurde darauf bis *e* ins Bad gesenkt, das von einem Wittschen Rührer kräftig durchmischt wurde.

Fig. 5.

Das Arbeiten mit Quecksilber, als dilatometrische Substanz, bietet, wie bekannt, bedeutende Schwierigkeiten: die Entfernung der Luft aus dem dilatometrischen Gefäss wird selbst durch anhaltendes Kochen nicht immer erreicht[1]), und beim Kristallisieren der Substanz bilden sich viele Hohlräume, die sich nur zum Teil mit Quecksilber füllen[2]). Der Einfluss dieser erschwerenden Umstände ist bei quantitativen Bestimmungen ganz unberechenbar, kann aber auch bei qualitativen Arbeiten, wie unsere es ist, zu falschen Schlüssen führen.

Wenn bei der Kristallisation sich ein Hohlraum *a* (Fig. 5) gebildet hat, und der Übergang von Volumenvergrösserung begleitet ist, so werden die Wände des Hohlraums eingedrückt, das Quecksilber tritt in den Hohlraum, und das Quecksilberniveau in dem Kapillarrohr fällt, d. h. wir beobachten eine Verminderung des Volumens, während wir es mit einer Vergrösserung zu tun haben.

Um nun nach Möglichkeit Hohlräume zu vermeiden, haben wir nach dem Vorgang von Batelli und Palazzo[3]) und Ferche[4]) die im Dilatometer befindliche Substanz sehr langsam kristallisieren lassen, indem wir das Dilatometer allmählich aus dem Bade zogen. Die Kristallisation dauerte in einer unserer Versuchsreihen drei Stunden, in der andern vier. Als alles *p*-Azophenetol geschmolzen war, wurde das Dilatometer schnell ins Bad getaucht, der Inhalt schmolz an den Wänden, das Quecksilber stieg im Gefäss und umgab allseitig die Substanz.

Das Dilatometergefäss fasste 19·35 ccm. Der Diameter des Kapillar-

[1]) A. Heydweiller, Wied. Ann. **61**, 526 (1897).
[2]) R. Schiff, Lieb. Ann. **223**, 254 (1884).
[3]) Beibl. **9**, 730 (1885). [4]) Wied. Ann. **44**, 265 (1891).

rohres war 1·42 mm; 1 cm des Rohres entspricht 0·0156 ccm. Im Dilatometer waren 154·12 g *Hg*. Die scheinbare Ausdehnung des Quecksilbers im Dilatometer beträgt beim Erhitzen von 20—120° 9·94 Skalenteile = 0·155 ccm. Im Dilatometer befanden sich 9·810 g *p*-Azophenetol.

Bei steigender Temperatur gelang es nicht, eine Volumenänderung zu beobachten, die einem Umwandlungspunkte entspräche. Jedoch ist

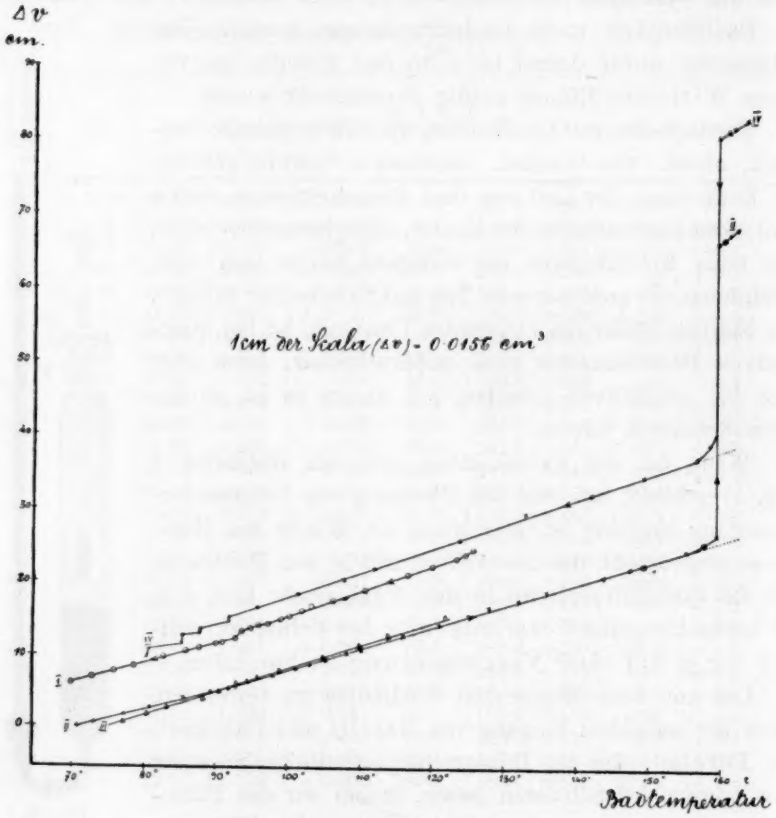


Fig. 6.

aus Fig. 6 zu ersehen, dass unterhalb dieser Temperatur der Ausdehnungskoeffizient bedeutend kleiner ist, als über der Umwandlungstemperatur,

von 30 — 93·7° ist der Ausdehnungskoeffizient	0·00033
von 93·7— 158·0° ist der Ausdehnungskoeffizient	0·00078

Die Kurven II und III sind bei steigender Temperatur realisiert. Die Schmelzausdehnung ist gleich 39·7 Skalenteilen = 0·6193 ccm = 7·8 % des Volumens bei 20°. Die Substanz schmolz im Intervall 159·4—159·6°. Bei fallender Temperatur haben wir eine Kontrak-

tion feststellen können, von der der Übergang aus der roten Modifikation in die gelbe begleitet war. Die Kontraktion gleicht im Mittel 0·13 % (0·11 und 0·15 %) und tritt unter 93·7° ein, dauert aber nicht lange an. Wenn wir weiter abkühlen, so tritt wieder eine plötzliche Kontraktion ein. Im Versuche IV gelang es uns, nacheinander vier solche Kontraktionen zu beobachten.

Endlich haben wir vor den beiden Beobachtungsreihen die Kristallisationskontraktion bestimmt, hauptsächlich um festzustellen, ob das Dilatometer gut gefüllt war. Die Kontraktion war 43·3 und 42·8 Skalenteile = 0·6755 ccm, resp. 0·6677 ccm oder 8·5 % und 8·4 %. Die recht grosse Abweichung dieser Zahlen von der gefundenen Schmelzdilatation zeigt, dass der Übergang aus der gelben Form in die rote (zweiter Versuch) nicht vollständig war, wenn schnell gearbeitet wurde (die Erhitzung von 95–155° beanspruchte sechs Stunden).

Wie wir schon erwähnt haben, sind unsere dilatometrischen Versuche durchaus als qualitative aufzufassen, umsomehr als Dichtebestimmungen der gelben und unterkühlten roten Kristalle auf eine bedeutend grössere Volumenkontraktion hinweisen, als wir sie dilatometrisch gefunden.

Die Dichte von I. bei 21°	= 1·2314 ± 0·0004
die Dichte von II. bei 21°	= 1·1977 ± 0·0008
das spezifische Volumen von I.	= 0·812
das spezifische Volumen von II.	= 0·835
	$\Delta v = -0{\cdot}023$

Die Dichte wurde mit der Westphalschen Wage bestimmt, als schwere Flüssigkeit diente eine wässerige Lösung von $PbNO_3$.

Kristallographische und optische Beobachtungen.

Die kristallographische Untersuchung wurde in dankenswerter Weise von Herrn D. Beljankin ausgeführt. Aus Äthylessigester kristallisieren rhombische Plättchen mit dem spitzen Winkel 76°, die pleochroitisch sind: hellgelb und dunkelbraun. Die aus der Schmelze sich abscheidenden Nadeln der roten Modifikation scheinen auch zum rhombischen System zu gehören. Bei schnellem Abkühlen bilden sich gewöhnlich Aggregate, nur selten gelang es, einzelne Kristalle zu beobachten, die schnell in mehrere Teile zerplatzten, wobei die einzelnen Teile auseinander geschleudert wurden. Das Zerspringen pflegt nicht nach bestimmten Spaltungsflächen vor sich zu gehen. Wie Prof. Dr. O. Lehmann festgestellt hat[1]), wandeln sich bei diesem „Aufblähen" die erst schief-prismatischen Kristalle in annähernd gerad-prismatische um.

[1]) Drud. Ann. **17**, 734 (1905).

Bei schnellem Abkühlen eines zwischen zwei Präparatgläsern befindlichen Tropfens der Schmelze sahen wir unter dem Mikroskop die für flüssige Kristalle charakteristischen Interferenzfiguren. Dieses nahm uns um so mehr Wunder, als das andere Merkmal der flüssigen Kristalle, das Schmelzen in eine trübe Flüssigkeit, welches nach Amerio bei 149° beim *p*-Azophenetol eintreten soll, von uns nie bemerkt worden ist. Übersehen konnten wir diesen Umstand wohl kaum, da wir vielfach bei Ausführung der Untersuchung das *p*-Azophenetol geschmolzen haben.

Zur Entscheidung sandten wir Herrn Prof. Dr. Lehmann in Karlsruhe eine Probe der Substanz mit der Bitte, sie optisch zu untersuchen. Herr Prof. Lehmann teilte uns mit, dass es ihm nicht gelungen sei, unter dem Mikroskop bei rascher Abkühlung das Auftreten einer doppelbrechenden Modifikation zu konstatieren. Jedoch nach Einmischung einer kleinen Menge Azoxyphenetol gelang der Versuch recht gut, d. h. es entstanden flüssig-kristallinische Tropfen einer Mischung beider Substanzen in stark überkühltem Zustande. Wir erlauben uns, auch an dieser Stelle Herrn Prof. Lehmann für seine freundlichen Mitteilungen unsern tiefsten Dank auszusprechen. Ob die von uns beobachteten Interferenzfiguren durch den Druck der Präparatgläser oder partielle Zersetzung der über einer Gasflamme geschmolzenen und jedenfalls stark über den Schmelzpunkt erhitzten Substanz hervorgerufen sind, muss dahingestellt bleiben.

Ein Versuch, den Umwandlungspunkt nach der von Gernez[1]) vorgeschlagenen Methode der Messung der Umwandlungsgeschwindigkeit in Abhängigkeit von der Badtemperatur zu bestimmen, schlug fehl. Die Umwandlung ging sehr unregelmässig vor sich; so wurde bei 88·6° in einem U-Rohre der Anfangswert 42·5 mm/Min. gemessen, die Umwandlung hörte aber sehr bald auf, noch bevor die Umwandlungsgrenze sich bis zur Mitte des Rohrs verschoben hatte.

Die Hauptresultate der Arbeit sind folgende:

1. Es ist eine Methode zur Darstellung von reinem *p*-Azophenetol beschrieben und die Homogenität des erhaltenen Präparats thermisch, kalorimetrisch und dilatometrisch nachgewiesen worden.

2. Es ist gezeigt worden, dass es sich bei *p*-Azophenetol um eine enantiotrope Umwandlung zweier Modifikationen handelt; der Umwandlungspunkt ist 93·7°, die Umwandlungswärme bei Übergang der roten Form in die gelbe ist 1·6 kal., und der Übergang ist von Kontraktion und Aufblähung begleitet.

[1]) Journ. de Physique 1885, 349.

St. Petersburg,
Chemisches Laboratorium des Polytechnikums, im September 1905.

Enzymwirkung. II.

Von

H. P. Barendrecht.

(Mit 2 Figuren im Text.)

Dieselbe Arbeitsmethode, welche mir bei dem Studium der Invertinwirkung solche gute Dienste geleistet hatte, bewährte sich auch ausgezeichnet bei dem etwas schwieriger zugänglichen Enzym, welches Milchzucker in Galaktose und Glukose spaltet. Es kam wieder darauf an, über eine Laktaselösung verfügen zu können, welche eine etwa 6%ige Milchzuckerlösung innerhalb einiger Stunden glatt invertierte. Längere Versuchsdauer bringt doch immer die Möglichkeit von Infektion oder von Schädigung des Enzyms durch die zugefügten Antiseptika

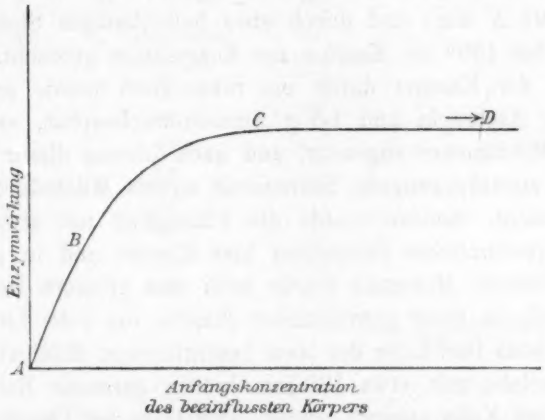


Fig. 1.

mit sich. Anderseits musste die Milchzuckerlösung ziemlich konzentriert sein, um Regelmässigkeiten erwarten zu dürfen. Wie in meiner ersten Abhandlung[1]) bereits betont ist und durch Fig. 1 nochmals klargelegt werden soll, gibt es nur in zwei Gebieten der Anfangskonzentration einfache Beziehungen zwischen dem Betrag der Enzymwirkung

[1]) Diese Zeitschr. **49**, 456 (1904).

und der Enzymmenge. Die Kurve hat wieder zur Abszisse die Anfangskonzentration des vom Enzym beeinflussten Körpers, zur Ordinate das absolute Gewicht des in der Zeiteinheit von der konstanten Menge Enzym beeinflussten Körpers. Auf dem Teil *AB* ist die Wirkung derselben Enzymmenge proportional der Anfangskonzentration des beeinflussten Körpers, auf dem Teil *CD* ist sie konstant, unabhängig von dieser Anfangskonzentration. Man dürfte dieses Verhalten das Fundamentalgesetz der Enzymwirkungen nennen. Es scheint bei den Enzymen allgemein gültig zu sein und gibt, unabhängig von jeder Hypothese, nur das direkte Resultat der Experimente verschiedener Forscher.

Zur experimentellen Verfolgung der Enzymreaktionen eignen sich Anfangskonzentrationen auf der Strecke *CD* am besten, da auf der Strecke *BC* die Verhältnisse verwickelter sind und auf dem Kurventeil *AB* die Konzentrationen meistens zu niedrig, um exakte Analysen ohne Schwierigkeit möglich zu machen.

Eine Reinkultur von Saccharomyces Kefir (von Král bezogen) war das Ausgangsmaterial zur Gewinnung meiner Laktase.

Um eine grössere Menge dieser Milchzuckerhefe zu bereiten, wurde magere Milch mit Milchsäure schwach angesäuert (so weit, dass der Titer ungefähr 0·01 *N* war) und durch etwa halbstündiges Stehenlassen im Sterilisator bei 100° die Kaseïne zur Koagulation gebracht. Nach dem Abfiltrieren der Kaseïne durch ein rohes Tuch wurde pro Liter 2 g Pepton, 2 g Asparagin und 1·5 g Ammoniumphosphat, meistens auch noch 25 g Milchzucker zugesetzt, und nach Lösung dieser Zusätze der gewöhnlich zurückgegangene Säuregehalt mittels Milchsäure wieder auf 0·01 *N* gebracht. Sodann wurde die Flüssigkeit mit etwas Kieselgur durch ein gewöhnliches Faltenfilter klar filtriert und in dem Kulturkolben sterilisiert. Mehrmals wurde auch eine grössere Menge Saccharomyces Kefir in einer gewöhnlichen Flasche von zehn Litern bereitet, in welcher etwa fünf Liter der oben beschriebenen Milchwürze gegeben war, und welche mit etwa 100 ccm kräftig gärender Reinkultur von Saccharomyces Kefir geimpft wurde. Der Hals der Flasche war durch einen doppeltdurchbohrten Kautschukstopfen abgeschlossen, so dass fortwährend etwas durch Baumwolle filtrierte Luft durch die Flüssigkeit getrieben werden konnte. Die Kolben oder Flaschen wurden stets im Thermostaten auf ungefähr 25° gehalten. Innerhalb zwei Tage war die Gärung beendet, und die Flüssigkeit wurde mit 5 g Kieselgur pro Liter versehen und zentrifugiert. Die Hefekieselgurmischung wurde zwischen Tüchern ausgepresst und dann im Vakuumtrockenschrank bei niederer Temperatur getrocknet. So erhielt ich ein Pulver, welches

sich wieder trocken beliebig lange aufbewahren liess und mit Wasser gemischt und filtriert eine Flüssigkeit gab, welche Milchzucker ebenso leicht invertierte wie das gewöhnliche Hefekieselgurpulver Rohrzucker.

So wurde z. B. 1 g Milchzuckerhefe—Kieselgurpulver mit 50 ccm Wasser gemischt und nach einer Stunde filtriert; in einem 50 ccm Kölbchen wurde dann durch 25 ccm dieses Extraktes bei 30° innerhalb 300 Minuten von einer 8%igen Milchzuckerlösung 85% invertiert.

Als die Spaltung von Milchzucker durch dieses Enzym näher untersucht wurde, ergab sich bei Anwendung der bekannten Formel für monomolekulare Reaktionen $k = \frac{1}{t} \log \frac{1}{1-x}$ eine starke Abnahme von k mit dem Zunehmen der Zeit, wie dies auch bereits von andern Forschern gefunden war. Auch bei schneller Umsetzung hatte die Kurve einen ähnlichen Verlauf.

So gab eine Lösung von 8% Milchzucker im 50 ccm-Kölbchen mit 30 ccm Extrakt, von 2½ g Hefekieselgurpulver mit 50 ccm Wasser, bei 30° folgende Zahlen:

t (Minuten)	% Milchzucker invertiert
5	23
10	38
15	47
20	57
25	61
40	72
66	82
90	90

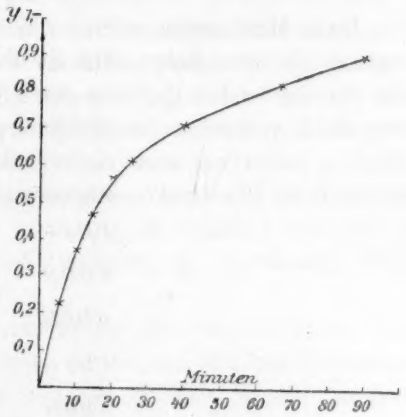


Fig 2.

Die Fig. 2 gibt die graphische Darstellung dieser Resultate.

Aus diesen vorläufigen Daten wurde es bereits wahrscheinlich, dass wir es hier nicht wie bei Maltose, mit bald auftretender Reversion zu tun haben, sondern dass, wie bei Rohrzucker, der Gleichgewichtspunkt irgendwo bei weit vorgeschrittener Umsetzung liegt. In erster Annäherung können wir also wieder, ausgehend von der in meiner ersten Abhandlung[1]) entwickelten Strahlungshypothese, die Gleichung der Um-

[1]) Diese Zeitschr. **49**, 456 (1904).

setzungsgeschwindigkeit darstellen durch:

$$-dx = m\frac{x}{x+n(a-x)}dt,$$

oder integriert, nach Substitution von $y = \frac{a-x}{a}$:

$$l\left(\frac{1}{1-y}\right)+\frac{1-n}{n}y = \frac{m}{na}t.$$

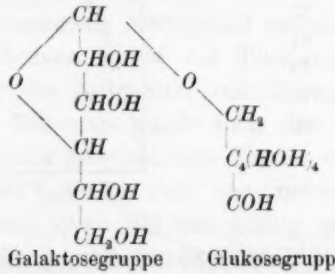
Der Koeffizient n, also das Verhältnis des Absorptionsvermögens für die Enzymstrahlung der Umsetzungsprodukte zu dem des Milchzuckers erwies sich hier aber als viel grösser als bei der Invertinwirkung.

Ein erster Versuch, die Absorptions- oder Verzögerungskoeffizienten der Hexosen zu bestimmen, gab folgendes:

Dauer der Einwirkung 180 Minuten bei 30°.

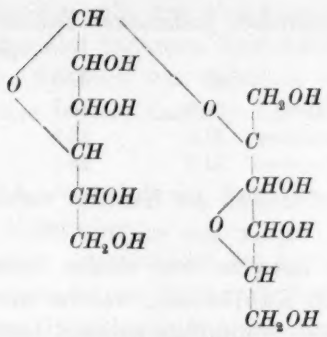
			Invertiert
8%	Milchzucker		62%
8%	„	+ 4% Galaktose	31%
8%	„	+ 4% Glukose	48%
8%	„	+ 4% Lävulose	24%

Beim Milchzucker wirken die Spaltungsprodukte also stärker verzögernd, als beim Rohrzucker der Fall war. Die Verzögerung ist überdies für die beiden Hexosen des Milchzuckers nicht gleich. Wenn wir aber die Konstitution des Milchzuckers mit der des Rohrzuckers vergleichen, sehen wir auch einen bedeutenden Unterschied. Nach Emil Fischer ist Milchzucker schematisch:



Es ist hier also die Glukose wieder mittels der CH_2-Gruppe an die Galaktose gebunden, also viel freier geblieben als diese. Im Rohrzucker sind die Aldehydgruppen beider Hexosen verschwunden und alle asymmetrischen C-Atome zu einer ununterbrochenen Kette vereinigt (siehe nächste Seite).

Die Hypothese war hier wieder, dass das Enzym Laktase zwei Arten von Strahlungen aussendet, dass es also aus an eiweissartigen Körpern gebundener Galaktose und Glukose in lebendem, strahlendem Zustand



besteht. Beide Strahlungen sind wieder imstande, wenn sie das Milchzuckermolekül treffen, dieses zu invertieren[1]). Da aber die Glukosekonfiguration in viel höherm Masse intakt geblieben ist als die Galaktosekonfiguration, werden die Glukosestrahlungen weniger absorbiert als die Galaktosestrahlungen. Es ist also das Absorptionsvermögen des Milchzuckers für die Galaktosestrahlen grösser als für die Glukosestrahlen, woraus folgt, dass eine Glukosestrahlung mehr Milchzucker invertieren kann als eine Galaktosestrahlung. Dann muss auch zugefügte Galaktose, welche nur Glukosestrahlung absorbiert, die Reaktion stärker verzögern als zugefügte Glukose, welche nur die Galaktosestrahlung nicht durchlässt. Eine fremde Hexose wird wieder beide Strahlungen absorbieren, also ebenso stark verzögern als Glukose und Galaktose zusammen.

Mehrmals wiederholte Versuche ergaben nun das Resultat, dass Galaktose nahezu zweimal stärker verzögerte als Glukose, und dass ein Molekül Lävulose nahezu ebensoviel verzögerte als ein Molekül Galaktose und Glukose zusammen.

Bei diesen Versuchen wurde stets in der oben beschriebenen Weise verfahren. Kölbchen von 50 ccm wurden mit 8%igen Milchzuckerlösungen, ohne und mit Hexosezusatz, und alle mit gleicher Menge Kefirhefekieselgurextrakt bei etwa 20° im selben Wasserbad belassen. Nach etwa 200 Minuten wurde mit derselben Pipette 5 ccm in ein Messkölbchen, in dem 3 ccm Normalnatronlauge und etwas Wasser sich befanden, übergeführt und durch mehrere gravimetrische Zuckerbestimmungen nach Kjeldahl die Zucker bestimmt.

[1]) Das Absorptionsvermögen eines Milchzuckermoleküls verhält sich nicht zu dem der Hexosen wie die Molekülgrössen (wie es beim Rohrzucker der Fall war), weil hier die Hexosen nicht durch ein asymmetrisches *C*-Atom miteinander verbunden sind, also unabhängiger voneinander geblieben sind. Die Unabhängigkeit scheint selbst so gross zu sein, dass Galaktose und Glukose im Milchzuckermolekül sich den Strahlungen gegenüber in einem gewissen Masse wie freie Hexosen verhalten.

Die in vier Versuchsreihen gefundenen Zahlen waren:

		Invertiert in %			
8% Milchzucker	60	47·9	34·8	33·3
8% „ + 4% Glukose	30·8	25·7	20	21
8% „ + 2% Galaktose	37·3	32·9	23·5	23·2
8% „ + ⅛% Lävulose	34·2	25·1	17·3	19·4

Die Absorptionskoeffizienten der Hexosen verhielten sich hier also ungefähr wie $^1/_4 : ^1/_2 : ^3/_4$, das ist also wie 1 : 2 : 3.

Die hier benutzte Lävulose war wieder dasselbe reine Produkt (Lävulose aus Inulin von Kahlbaum), welches mir beim Studium des Invertins immer regelmässige Resultate gegeben hatte. Es war also bereits sehr unwahrscheinlich, dass eine etwaige Verunreinigung hier die Verzögerung bewirkte. Zur Kontrolle wurde aber noch folgender Versuch durchgeführt.

In einem 50 ccm-Kölbchen wurde $\frac{342}{360} \cdot 4 = 3{\cdot}8$ g reiner, aus Alkohol umkristallisierter Rohrzucker mit ein wenig Kefirhefe-Kieselgurextrakt und etwa 40 ccm Wasser einige Stunden bei 25° und nachher die Nacht über bei Zimmertemperatur stehen gelassen. Den nächsten Tag wurde kurze Zeit auf 100° erhitzt und zu 50 ccm aufgefüllt. Die Inversion war vollkommen; pro ccm wurden gefunden 79·7 mg Invertzucker.

Nun wurden drei Kölbchen nebeneinander 147 Minuten bei 25° mit gleichen Mengen Laktase invertiert, eins mit Milchzucker allein, das zweite mit Zusatz von 2 g Glukose und das dritte mit Zusatz von 25 ccm der oben beschriebenen Invertzuckerlösung. Die erhaltenen Zahlen waren:

	Invertiert
8% Milchzucker	37%
8% „ + 4% Glukose	21%
8% „ + 4% Invertzucker	8%

Die Bestimmungen des gespaltenen Anteils des Milchzuckers, mit oder ohne Gegenwart von andern Hexosen, sind nicht so leicht, als sie bei der Rohrzuckerinversion waren. Da Milchzucker selbst Fehlingsche Lösung reduziert, bestimmen wir nur die Zunahme des Reduktionsvermögens der Lösungen. Doch schien mir auch hier die an sich sehr exakte Kjeldahlsche Zuckerbestimmungsmethode allen andern hier in Betracht kommenden Verfahren weit überlegen zu sein. Wir wissen hier, in welchen Grenzen wir Genauigkeit erwarten können (1 mg *Cu* mehr bedeutet in meinen Versuchen ungefähr 3% grössere Inversion). Unsicherheiten, wie die optische Bestimmungsmethode wegen veränderlicher Drehung hier geben würde, sind aber ganz ausgeschlossen, und die Genauigkeit ist nicht geringer.

Durch besondere Versuche war noch festgestellt worden, dass meine Laktase innerhalb der hier benutzten Zeitintervalle von einigen Stunden keine wahrnehmbare Synthese von Galaktose und Glukose zu Laktose bewirken konnte, und weiter, dass die Lösung keine Zymase enthielt.

Interessant ist das Verhalten des Extraktes des Kefirhefe-Kieselgurpulvers gegenüber Rohrzucker.

Es wurde nämlich experimentell ein deutlicher Unterschied gefunden zwischen dem Invertin der Milchzuckerhefe und dem der gewöhnlichen Hefe. Unsere Hypothese, dass das zuckerspaltende Enzym der Kefirhefe aus strahlender Galaktose und Glukose besteht (diese letztere vielleicht in anderer Modifikation als im Falle der Rohrzucker- oder Maltosehefe), liess hier auch einen Unterschied erwarten. Das Invertin der Milchzuckerhefe ist nur diese strahlende Glukose.

Unter gleichen Verhältnissen wurden durch in jeder Versuchsreihe gleiche Mengen Kefirhefe-Kieselgurextrakt invertiert bei:

	1. Versuchsreihe 154 Min. bei 30°	2. Versuchsreihe 180° Min. bei 19°
8% Rohrzucker	50%	42·9%
8% „ + 4% Glukose	46·1%	40·5%
8% „ + 4% Lävulose	46·3%	40·5%
8% „ + 4% Galaktose	41·3%	35·9%

Vergleichen wir diese Zahlen mit denen auf Seite 458 und 459 meiner ersten Abhandlung[1]), so ergibt sich, dass die Verzögerungen hier viel geringer sind als beim Invertin aus gewöhnlicher Hefe. Die

---

[1]) Diese Zeitschrift **49**, 456 (1904). Es sind hier leider störende Druckfehler stehen geblieben. Die Tabelle unten auf S. 458 soll lauten:

8% Rohrzucker	57·4%
8% „ + 4% Lävulose	46·7%
8% „ + 4% Galaktose	40·9%

Und die oben auf S. 459:

8% Rohrzucker	43·6%
8% „ + 2% Galaktose	35·5%
8% „ + 2% Mannose	36·1%
8% „ + 4% Glukose	36·1%

Weiter muss die Formel unten auf S. 461 heissen:

$$-dx = m\frac{x}{x + n(a-x) + {}^1/_2 b}dt$$

und die Formel auf S. 482:

$$l\left(\frac{1}{1-y}\right) + \frac{1-n}{n}y = \frac{m}{na}t.$$

durch Glukose ausgeübte Verzögerung ist aber wieder genau gleich der durch Lävulose, die durch Galaktose ist hier mehr als zweimal grösser.

Es ist merkwürdig, dass Milchzucker keine oder fast gar keine Verzögerung ausübt auf die Inversion von Rohrzucker durch gewöhnliches Invertin, wie dies auch bereits von Brown[1]) gefunden war.

Gewöhnliche Handelshefekieselgur, im Vakuum bei niederer Temperatur getrocknet, gab in 160 Minuten bei:

	Invertiert
8% Rohrzucker	58·6%
8% „ + 8% Milchzucker	52·6%

Um alle mögliche Änderung durch Trocknen zu umgehen, wurden auch einmal 40 g gewöhnliche Handelshefe mit 100 ccm Wasser während einer Nacht zur Extraktion stehen gelassen. Das Filtrat wurde noch mit ein wenig Kieselgur ganz klar gemacht[2]). Diese Invertinlösung gab innerhalb 160 Minuten bei:

	Invertiert
8% Rohrzucker	61·7%
8% „ + 4% Milchzucker	59 %

Hefe, in Rohrzuckerwürze gewachsen, mit Kieselgur bei niederer Temperatur im Vakuum getrocknet, gab innerhalb 160 Minuten:

	Invertiert
8% Rohrzucker	43·5%
8% „ + 4% Milchzucker	44·1%

Dasselbe trockene Hefekieselgurpulver wurde einige Tage später während einer Stunde im gewöhnlichen Trockenschrank auf 106—110° erhitzt.

Die hierbei gefundenen Zahlen waren:

	Invertiert	
	in 120 Minuten	in 295 Minuten
8% Rohrzucker	47·7%	86 %
8% „ + 4% Milchzucker	46·4%	84·5%

Das Extrakt gewöhnlichen Hefekieselgurpulvers wurde auch einmal

[1]) Journ. Chem. Soc. 1902. 382.

[2]) Ein ähnliches Filtrat von 60 g gewöhnlicher Hefe, mit 150 ccm destilliertem Wasser die Nacht über stehen gelassen, gab für die Verzögerungen durch die Hexosen folgende Resultate:

	Invertiert in 163 Min. bei 25°
8% Rohrzucker	34·2%
8% „ + 4% Glukose	30
8% „ + 4% Lävulose	29·5
8% „ + 2% Galaktose	28·7

Die Zuckerlösungen befanden sich je in einem 50 ccm-Kölbchen und bekamen 10 ccm Extrakt der Hefe.

4 Minuten in ein Wasserbad von 60° untergetaucht. Das Thermometer im Extraktkölbchen zeigte dann 59·5°, und es hatte sich bereits ein flockiges Präzipitat gebildet. Diese Enzymlösung gab in:

	Invertiert in 160 Minuten	in 240 Minuten
8% Rohrzucker	45·2%	61 %
8% „ + 4% Milchzucker	43 %	59·8%

Es wurden noch mehrere Versuche mit neuen Hefemengen gemacht. Stets wurde dasselbe Resultat erhalten. Im Lichte unserer Hypothese müssen wir also schliessen, dass die Modifikation, in welcher die freie Glukosegruppe sich im Milchzuckermolekül vorfindet, die Glukose- und Lävulosestrahlungen nahezu ungeschwächt durchlässt. Dieselbe Glukosegruppe in strahlendem Zustand, das ist das Invertin der Milchzuckerhefe, wird, wie wir oben sahen, in seiner Wirkung auf Rohrzucker auch von zugefügter Glukose und Lävulose gleich wenig geschwächt.

Ein Hauptresultat dieser Arbeit und der vorigen, welches ganz unabhängig von irgendwelcher Hypothese ist, möchte ich hier nochmals hervorheben. Die Tatsache nämlich, dass bei den biosespaltenden Enzymen die fremden Hexosen die Reaktion viel stärker verzögern als die durch die Reaktion selbst entstehenden Hexosen, und dass sogar beim gewöhnlichen Invertin die Verzögerung durch ein Molekül fremde Hexose genau zweimal so viel beträgt als die durch ein Molekül Glukose oder Lävulose, deutet auf wichtige spezielle Gesetze der Enzymwirkungen.

Die sonderbare Kritik des Herrn Henri, welcher unter anderm dieses Ergebnis meiner Arbeit einfach übersah, kann wohl nicht „au sérieux" genommen werden. Es wäre im allgemeinen zu wünschen, dass etwas weniger „Allgemeine Theorien der Enzymwirkungen" und etwas mehr richtige experimentelle Arbeiten veröffentlicht würden. Jede Arbeitshypothese, welche neue Gesetzmässigkeiten herauszufinden hilft, ist nützlich und kann vielleicht später die beste Theorie werden. Nur wenn man bereits beim Aufstellen der Hypothese polemisiert, und z. B. dogmatisch behauptet, dass die Enzymwirkungen den Gesetzen der heutigen physikalischen Chemie folgen müssen, wird man der Wissenschaft wohl eher schaden als sie fördern. Jedem Arbeiter auf dem Gebiet der Enzyme möchte ich auch noch diese Bedingung stellen, dass er seine Enzyme selbst bereite, auf dass er jedenfalls wisse, was ihnen passiert ist. Die Enzyme gehören nun einmal gewiss nicht zu den toten Chemikalien.

Laboratorium Ned. Gist- en Spiritus-Fabriek
Delft (Holland).

Bericht
des Internationalen Atomgewichts-Ausschusses. 1906.

Die Tätigkeit auf dem Gebiete der Atomgewichtsbestimmungen im Laufe des Jahres 1905 war eine ungewöhnlich rege, und ein Teil dieser Arbeiten bezieht sich auf Werte von fundamentaler Bedeutung. Das ganze System der Atomgewichte wird durch sie mehr oder minder einschneidend berührt, und für das nächste Jahr dürfte eine allgemeine Revision der Atomgewichtstabelle sich als nötig erweisen. In nachstehendem sind die seit unserm letzten Berichte erschienenen wichtigern Arbeiten kurz aufgeführt:

Chlor und Natrium. In einer sehr ausführlichen Untersuchung über die Atomgewichte von Chlor und Natrium haben Richards und Wells[1]) gezeigt, dass die von Stas gefundenen Werte von merklichen Fehlern beeinflusst sind. Zehn Synthesen des Silberchlorids ergaben im Mittel $Cl = 35{\cdot}473$, wenn Silber $= 107{\cdot}93$. Aus je zehn Bestimmungen des Verhältnisses $Ag : NaCl$ und $AgCl : NaCl$ ergab sich, mit den vorstehenden Werten für Silber und Chlor, $Na = 23{\cdot}008$. Die Stasschen Werte sind $Cl = 35{\cdot}455$ und $Na = 23{\cdot}048$.

Die obigen Resultate sind freilich nur indirekt gewonnen, denn sie sind vom Atomgewicht des Silbers abhängig; es sind daher die Versuche von Dixon und Edgar[2]) von besonderer Bedeutung, da sie die gegenseitige Beziehung der Atomgewichte von Chlor und Wasserstoff ohne Zuhilfenahme von Zwischenwerten ergeben. Es wurde Chlorwasserstoff durch direkte Synthese aus gewogenen Mengen von Chlor und Wasserstoff dargestellt und als Mittel aus neun gut übereinstimmenden Versuchen erhalten $Cl = 35{\cdot}195$ ($\pm 0{\cdot}0019$), bezogen auf den Wasserstoff als Einheit, oder $Cl = 35{\cdot}463$, wenn $O = 16$. Dieser Wert ist annähernd das Mittel zwischen dem von Stas und der neuen Zahl von Richards und Wells. In Anbetracht der experimentellen Schwierig-

[1]) Veröffentlicht durch die *Carnegie Institution of Washington*, April 1905. 70 S. Siehe auch Journ. Amer. Chem. Soc. **27**, 459.

[2]) Chem. News **91**, 263. Vorgetragen vor der Royal Society.

keiten der Versuche ist die Übereinstimmung zwischen diesen und den vorerwähnten Untersuchungen so gut, wie sie billigerweise erwartet werden kann.

Gadolinium. Urbain[1]) findet aus zehn Analysen des Sulfats mit $8\,H_2O$ $Cd = 157{\cdot}23$, wenn $H = 1{\cdot}007$ und $S = 32{\cdot}06$. Dieser Wert, mehr als eine Einheit höher als der in der Tabelle angegebene, ist wahrscheinlich der zuverlässigere[2]).

Jod. Baxter hat in Fortsetzung seiner Untersuchungen von 1904 über das Atomgewicht des Jods eine zweite Abhandlung über diesen Gegenstand veröffentlicht[3]). Zunächst fand er durch Überführung von Silberjodid in Bromid durch Erhitzen im Bromdampf aus acht Versuchen $J = 126{\cdot}985$. Zwei Reihen von je fünf Bestimmungen des Verhältnisses $AgJ : AgCl$ ergaben 126·982, bzw. 126·984. Acht direkte Bestimmungen des Verhältnisses zwischen Silber und Jod, jedes für sich gewogen, ergaben im Mittel 126·987; fünf Bestimmungen des Verhältnisses $J : AgJ$ ergaben 126·983 und vier des Verhältnisses $Ag : AgJ$ ergaben 126·989. Das Mittel aus allen sechs Reihen ist $J = 126{\cdot}985$, wenn $Ag = 107{\cdot}93$, $Cl = 35{\cdot}473$ und $Br = 79{\cdot}955$. Der letzte der vorstehenden Werte wurde kontrolliert durch direkte Vergleichung von $AgBr$ mit $AgCl$ und als Mittel aus sechs Versuchen $Br = 79{\cdot}953$ gefunden. Der von Baxter vorher für Jod gefundene Wert war 126·975; die Abweichung von dem jetzigen (126·985) rührt zum Teil von der Benutzung der neuen Zahl für Chlor von Richards und Wells in der spätern Untersuchung her. Diese Arbeit über Jod bedeutet daher zugleich eine Bestätigung des neuen Wertes für Chlor.

Kadmium. Das Atomgewicht wurde von Baxter und Hines[4]) durch Analyse des Kadmiumchlorids bestimmt. Drei Messungen des Verhältnisses $CdCl_2 : 2\,AgCl$ ergaben im Mittel $Cd = 112{\cdot}476$; sechs Messungen von $CdCl_2 : 2\,Ag$ im Mittel $Cd = 112{\cdot}462$. Das Mittel aus beiden Reihen ist, wenn $Ag = 107{\cdot}93$ und $Cl = 35{\cdot}473$ gesetzt wird, $Cd = 112{\cdot}469$. Da noch weitere Versuche unter Verwendung von Kadmiumbromid in Aussicht gestellt sind, so kann von einer Änderung des in der Tabelle aufgeführten Wertes für Kadmium vorläufig noch Abstand genommen werden.

---

[1]) Compt. rend. **140**, 583.

[2]) Vergl. Eberhard, Zeitschr. f. anorg. Chemie **45**, 374. Spektrographische Untersuchungen über die Reinheit der von Urbain u. a. untersuchten seltenen Erden.

[3]) Journ. Amer. Chem Soc. **27**, 876.

[4]) Journ. Amer. Chem. Soc. **27**, 222.

Kalium. Das Atomgewicht wurde von Archibald[1]) durch Analyse des Chlorids neu bestimmt. Vier Messungen des Verhältnisses $AgCl : KCl$ ergaben $K = 39{\cdot}139$, und vier weitere des Verhältnisses $Ag : KCl$ ergaben 39·140, wenn $Ag = 107{\cdot}93$ und $Cl = 35{\cdot}455$. Setzt man $Cl = 35{\cdot}473$, so wird $K = 39{\cdot}122$.

Kohlenstoff. Aus den 1904 veröffentlichten Daten über das basische Acetat und das Acetylacetonat des Berylliums hat Parsons[2]) das Atomgewicht des Kohlenstoffs berechnet. Die durch algebraische Behandlung der beiden Verhältnisse erhaltenen Werte sind $Be = 9{\cdot}112$ und $C = 12{\cdot}007$; da die letztere Zahl von allen frühern Bestimmungen für Kohlenstoff völlig unabhängig ist, verdient sie als Bestätigung dieser immerhin Beachtung.

Silicium. W. Becker und J. Meyer[3]) bestimmten das Atomgewicht des Siliciums durch Überführung des Chlorids in das Oxyd. In acht Versuchen wurden im ganzen aus 46·82400 g $SiCl_4$ 16·58236 g SiO_2 erhalten, woraus sich, mit $Cl = 35{\cdot}45$, $Si = 28{\cdot}207$ berechnet. Mit dem Richards-Wellsschen Werte für $Cl = 35{\cdot}473$ wird $Si = 28{\cdot}257$. Es sind noch weitere Versuche nach andern Methoden in Aussicht gestellt. Vorausgeschickt ist eine sehr beachtenswerte Abhandlung J. Meyers über die Berechnung von Atomgewichten[4]).

Stickstoff. In einer vorläufigen Mitteilung[5]) gibt R. W. Gray die Resultate seiner Versuche mit Stickoxyd. Zehn Bestimmungen der Dichte dieses Gases, korrigiert mittels der Formel von D. Berthelot, ergaben das Molekulargewicht zu 30·005, woraus $N = 14{\cdot}005$. Aus sechs Analysen des Gases, durch Verbrennen von fein verteiltem Nickel in demselben, ergab sich $N = 14{\cdot}006$. Die Untersuchung soll noch fortgesetzt werden.

Guye hat in einem Vortrage vor der Chemischen Gesellschaft zu Paris[6]) eine vollständige Übersicht über die Untersuchungen zur Bestimmung dieses Atomgewichts gegeben, die von ihm und seinen Mitarbeitern in Genf ausgeführt wurden. Er bespricht auch ziemlich ausführlich alle vorangegangenen Bestimmungen dieser Konstante und kommt, hauptsächlich auf physikalischer Grundlage, zu dem Schlusse, dass das

---

[1]) Trans. Roy. Soc. Canada (2) **10**, section III, 47.

[2]) Journ. Amer. Chem. Soc. **27**, 1204; Zeitschr. f. anorg. Chemie **46**, 215.

[3]) Zeitschr. f. anorg. Chemie **43**, 251; **46**, 45.

[4]) Zeitschr. f. anorg. Chemie **43**, 242.

[5]) Proc. Chem. Soc. **21**, 156.

[6]) Bull. Soc. Chim. (5. Aug.) 1905 (eigene Paginierung); vgl. Richards, Proc. Amer. Phil. Soc. **43**, 116 (1904).

Atomgewicht des Stickstoffs nicht weit von 14·01 sein kann, und dass der Stassche Wert 14·04 nicht länger haltbar ist. Indem er noch weiter geht, kehrt er die bekannten gewichtsanalytischen Beziehungen, aus denen das seither angenommene Atomgewicht des Stickstoffs abgeleitet ist, um und berechnet aus ihnen, unter Anwendung des neuen Wertes für N, das Atomgewicht des Silbers. Dieses letztere wird so von 107·93 noch unter 107·89 und sogar auf 107·871 heruntergesetzt. Für diese niedern Werte bringt Guye viel Beweismaterial bei, das nicht leichthin ausser Acht gelassen werden darf. Auf diesen Punkt werden wir später noch zurückkommen.

Strontium. Aus vier Messungen des Verhältnisses $2\,Ag : SrCl_2$ findet Richards[1]) $Sr = 87·661$, wenn $Ag = 107·93$ und $Cl = 35·473$. Es bestätigt dies den früher von Richards bei seinen Versuchen mit Strontiumbromid erhaltenen Wert.

Tellur. Gallo[2]) bestimmte das Verhältnis zwischen Silber und Tellur auf elektrolytischem Wege und fand als Mittel aus zwölf Versuchen $Te = 127·61$, wenn $Ag = 107·93$. Anlässlich dieser Untersuchung und zur Kontrolle der angewendeten Methode wurden auch vier Versuche über das Verhältnis $Cu : Ag$ ausgeführt, die im Mittel $Cu = 63·58$ ergaben.

Thorium. R. J. Meyer und Gumperz[3]) versuchten, das gewöhnliche Thorium in Fraktionen von verschiedenem Atomgewicht zu zerlegen, können aber die Beobachtungen von Baskerville nicht bestätigen. Die nach verschiedenen Verfahren erhaltenen Fraktionen ergaben Atomgewichte zwischen 232·2 und 232·7, welche Werte im wesentlichen identisch sind mit dem in der Tabelle angegebenen.

Vorstehende Übersicht der Ergebnisse der neuen Bestimmungen zeigt deutlich, dass in Bälde eine grössere Reihe von Änderungen in unserm System der Atomgewichte nötig wird. Eine Änderung von Chlor oder Stickstoff zieht so manche andere in der Tabelle nach sich, und sollte der seither geltende Wert für Silber geändert werden müssen, so würden noch weit zahlreichere Änderungen notwendig werden. Die Atomgewichte von Silber, Chlor und Brom greifen in die Berechnung nahezu aller andern Atomgewichte ein und bilden sozusagen das Fundament, auf dem sich das ganze Gebäude erhebt.

Die notwendigen Änderungen lassen sich jedoch noch nicht endgültig bestimmen. In verschiedenen Laboratorien sind Arbeiten im

[1]) Proc. Amer. Acad. **40**, 603; Zeitschr. anorg. Chemie **47**, 145.
[2]) Atti Accad. Lincei (5) **14**, 23 und 104.
[3]) Ber. d. d. chem. Ges. **38**, 817.

Gange, welche manche der jetzt angenommenen Werte bestätigen oder auch nochmals abändern können, und bis zum Abschluss dieser Arbeiten erscheint es uns als das klügste, mit dem Urteil noch zurückzuhalten und die weitere Entwicklung abzuwarten. Würden wir die Atomgewichtstabelle nur auf der Grundlage des augenblicklich vorliegenden Materials neu aufstellen, so würde dies Stückwerk sein, und schon im nächsten oder übernächsten Jahre könnte wieder eine Revision erforderlich werden, was unvermeidlich Verwirrung zur Folge hätte. Glücklicherweise ist die Angelegenheit nicht dringlich, denn die bis jetzt erforderlichen Korrektionen sind nicht gross, und die seither angenommenen Zahlenwerte sind für alle gewöhnlichen Zwecke hinreichend genau. Wir empfehlen daher, die Tabelle von 1905 auch für 1906 unverändert beizubehalten, wenn auch vom theoretischen Standpunkte aus einige Abänderungen jetzt schon wünschenswert erscheinen; übers Jahr werden wir zu einer kritischen Auswahl unter den Daten eher in der Lage sein, auch liegt ja keine Gefahr im Verzuge. In Übereinstimmung mit den Wünschen der Mehrheit der grossen Kommission empfehlen wir ferner, dass die auf die Sauerstoffnorm basierte Tabelle zur offiziellen gemacht wird. Was unsern Ausschuss anbelangt, so unterordnen sich die privaten Ansichten seiner Mitglieder den Wünschen der Mehrheit, und die auf Wasserstoff bezogene Tabelle wird somit ferner nicht mehr in unserm Bericht erscheinen.

Bei dieser Gelegenheit dürften einige Betrachtungen nicht unangebracht sein, die sich aus einer genauern Durchsicht des Vortrags von Guye ergeben. Rayleigh, Leduc, Guye, Gray und andere haben durch ihre Studien über Stickstoff und seine Oxyde eine Menge von gewichtigem Beweismaterial zugunsten des niedrigern Wertes für Stickstoff beigebracht. Auf der andern Seite führen die von Stas erhaltenen Daten zu dem höhern, bisher allgemein angenommenen Werte. Dürfen wir den einen zugunsten des andern aufgeben und die neue Zahl ohne Vorbehalt annehmen?

Zugunsten des neuen Wertes für Stickstoff müssen wir zugeben, dass die Bestimmungen eine bemerkenswerte Übereinstimmung zeigen, und dass sie auf einer direkten Vergleichung dieses Elements mit Sauerstoff beruhen. Die Stasschen Werte samt ihren Bestätigungen durch andere Chemiker stimmen zwar auch gut miteinander überein, sind aber nur auf indirektem Wege gewonnen. Sie beruhen alle in erster Linie auf den Atomgewichten des Silbers, Chlors und Broms, und diese wurden mit dem Sauerstoff verknüpft durch Versuche mit Chloraten und Bromaten. Unser ganzes System der Atomgewichte beruht heute, mit

wenigen Ausnahmen, auf den Analysen einiger Salze von Halogensauerstoffsäuren. Ihre Genauigkeit wird stillschweigend angenommen, und alle Abweichungen, die sich bei Untersuchungen nach andern Methoden ergeben, werden gewöhnlich unbekannten Fehlerquellen zugeschrieben. Diese Voraussetzung kann ja gemacht werden, aber sie liegt nicht ausser dem Bereich der Kritik.

Man betrachte beispielsweise das wohlbekannte Verhältnis $Ag : AgNO_3 = 100 : 157{\cdot}149$. Ist $Ag = 107{\cdot}93$, wie dies durch die Analysen von Chloraten und Bromaten bestimmt wurde, so wird $N = 14{\cdot}037$ oder $14{\cdot}04$, wie in unserer Tabelle angegeben. Ist dagegen $N = 14{\cdot}009$ nach den Angaben von Guye, so wird $Ag = 107{\cdot}881$. Die Abweichung zwischen diesen beiden Werten für Silber rührt offenbar von dem Unterschied in unsern Methoden zur Beziehung dieses Elements auf den als Norm gewählten Sauerstoff her. Für jedes Verfahren lassen sich gewichtige Gründe beibringen, für jeden Wert kann ein anderer bestätigender Beweis angeführt werden, aber da kein Verfahren völlig einwandsfrei ist, so bleibt die Schlussfolgerung eine unsichere. Wir können nicht einfach eine Beweisreihe verwerfen, noch können wir eine als die unzweifelhaft genauere annehmen. Unter sich übereinstimmende Werte für Silber lassen sich, wie Guye gezeigt hat, nach jeder Art der Diskussion gewinnen; durch sie wird aber das ganze System unserer Atomgewichte beeinflusst.

Bei dieser Sachlage kann die Stellungnahme des Ausschusses nur eine konservativ abwartende sein. Es ist besser, die seitherige Tafel beizubehalten, bis wenigstens einige der Zweifel, unter denen sie jetzt noch leidet, gehoben sind. Von Wichtigkeit ist, dass die Grundlagen der Atomgewichtstabelle sowohl erweitert, als auch befestigt werden, und dass neue Wege aufgesucht werden zur Beziehung der grundlegenden Werte auf den Sauerstoff. Untersuchungen in dieser Richtung sind bereits zugesagt vom Laboratorium der Harvard-Universität und werden von Richards und seinen Kollegen ausgeführt, aber damit soll die Tätigkeit anderer nicht ausgeschlossen werden. Es ist vielmehr zu hoffen, dass eine grössere Zahl von Untersuchern die Lösung dieses Problems aufnimmt, und dass die Methoden zu seiner Inangriffnahme vermehrt werden. Das sorgfältige Studium von Salzen, wie Sulfate, Carbonate und Nitrate, dürfte vielleicht von Nutzen sein, während es noch ungewiss ist, ob die organischen Silbersalze zu genauen Atomgewichtsbestimmungen dienen können.

F. W. Clarke, **H. Moissan,**
K. Seubert, **T. E. Thorpe.**

1906.

Internationale Atomgewichte.

		$O = 16$			$O = 16$
Aluminium	*Al*	27·1	Nickel	*Ni*	58·7
Antimon	*Sb*	120·2	Niobium	*Nb*	94
Argon	*A*	39·9	Osmium	*Os*	191
Arsen	*As*	75·0	Palladium	*Pd*	106·5
Baryum	*Ba*	137·4	Phosphor	*P*	31·0
Beryllium	*Be*	9·1	Platin	*Pt*	194·8
Blei	*Pb*	206·9	Praseodym	*Pr*	140·5
Bor	*B*	11	Quecksilber	*Hg*	200·0
Brom	*Br*	79·96	Radium	*Ra*	225
Cäsium	*Cs*	132·9	Rhodium	*Rh*	103·0
Calcium	*Ca*	40·1	Rubidium	*Rb*	85·5
Cerium	*Ce*	140·25	Ruthenium	*Ru*	101·7
Chlor	*Cl*	35·45	Samarium	*Sa*	150·3
Chrom	*Cr*	52·1	Sauerstoff	*O*	16·00
Eisen	*Fe*	55·9	Scandium	*Sc*	44·1
Erbium	*Er*	166	Schwefel	*S*	32·06
Fluor	*F*	19	Selen	*Se*	79·2
Gadolinium	*Gd*	156	Silber	*Ag*	107·93
Gallium	*Ga*	70	Silicium	*Si*	28·4
Germanium	*Ge*	72·5	Stickstoff	*N*	14·04
Gold	*Au*	197·2	Strontium	*Sr*	87·6
Helium	*He*	4	Tantal	*Ta*	183
Indium	*In*	115	Tellur	*Te*	127·6
Iridium	*Ir*	193·0	Terbium	*Tb*	160
Jod	*J*	126·97	Thallium	*Tl*	204·1
Kadmium	*Cd*	112·4	Thorium	*Th*	232·5
Kalium	*K*	39·15	Thulium	*Tu*	171
Kobalt	*Co*	59·0	Titan	*Ti*	48·1
Kohlenstoff	*C*	12·00	Uran	*U*	238·5
Krypton	*Kr*	81·8	Vanadin	*V*	51·2
Kupfer	*Cu*	63·6	Wasserstoff	*H*	1·008
Lanthan	*La*	138·9	Wismut	*Bi*	208·5
Lithium	*Li*	7·03	Wolfram	*W*	184·0
Magnesium	*Mg*	24·36	Xenon	*X*	128
Mangan	*Mn*	55·0	Ytterbium	*Yb*	173·0
Molybdän	*Mo*	96·0	Yttrium	*Y*	89·0
Natrium	*Na*	23·05	Zink	*Zn*	65·4
Neodym	*Nd*	143·6	Zinn	*Sn*	119·0
Neon	*Ne*	20	Zirkonium	*Zr*	90·6

Referate.

12. Über einige komplexe Silbersalze von G. Bodländer und W. Eberlein (Zeitschr. f. anorg. Chem. **39**, 197—239. 1904). Die Versuche wurden nach der bekannten Methode von Bodländer ausgeführt, nach der die Atomkoeffizienten eines komplexen Ions aus der E. M. K. von Konzentrationsketten abgeleitet werden. Dieselben erstrecken sich auf die komplexen Silbercyan-, Silberrhodan- und Silberjodionen. — In dem einleitenden Teile wird die Gültigkeit der schon von Bodländer und Storbeck hervorgehobenen Beziehung zwischen den Dissociationsgraden von Salzen mit einem gleichen einwertigen Kation und ein-, resp. n-wertigen Anionen: dass der Dissociationsgrad des Salzes mit dem n-wertigen Anion gleich der $n$ten Potenz des Dissociationsgrades des Salzes mit dem einwertigen Anion ist, durch mehrere Beispiele (bis zu sechswertigen Anionen) illustriert.

In dem Abschnitte über Messmethoden werden Anordnungen zur Ausführung von elektrischen Messungen in sauerstofffreier Atmosphäre beschrieben. Die Fernhaltung des Sauerstoffs ist bei derartigen Messungen namentlich in cyanalkalischer Lösung eine unerlässliche Bedingung, da sich sonst in merklichem Betrage Silber auflöst, wodurch die Resultate falsch ausfallen. Aus diesem Grunde sind z. B. die Versuche von Morgan (**17**, 513) nicht verwertbar. — In betreff der speziellen Ergebnisse möge vorausgeschickt werden, dass die Anzahl der Atome Silber im Komplex mit m und die des anionischen Bestandteils mit n bezeichnet wird.

Für den Komplex Ag_mJ_n ergab sich alsdann, dass für (in bezug auf KJ) verdünnte Lösungen $m = 2$ ist, während in konzentrierten Lösungen Gemische von Komplexen mit einem und zwei Atomen Silber existieren. Der Wert von n/m sinkt mit der Verdünnung der Lösung von 4·3 auf 2·1; n hat also den Wert 4—7, und die Formeln der komplexen Salze sind: $K_2Ag_2J_4$, $K_3Ag_2J_5$, $K_4Ag_2J_6$, $K_5Ag_2J_7$, in konzentrierten Lösungen existieren vielleicht auch Komplexe der Zusammensetzung K_3AgJ_4.

Für den Komplex $Ag_m(CNS)_n$ ergab sich m zu 1, n zu 4, resp. 2, wenn die verdünntere Lösung schwächer als 0·2-normal war. Die Formel des komplexen Salzes ist also $K_3Ag(CNS)_4$, resp. $KAg(CNS)_2$. Die Komplexe $Ag_m(CN)_n$ enthalten ein Atom Silber; n fällt von 3·38 auf 2, d. h. in verdünnter Lösung existiert das komplexe Salz $KAg(CN)_2$ und das dazu gehörige komplexe Ion, in konzentriertern Lösungen daneben auch das Salz $K_3Ag(CN)_4$.

Ausserdem sind die sog. Beständigkeitskonstanten bestimmt worden. Von besonderm Interesse aber sind die Anwendungen, die von den verschiedenen Daten gemacht werden. Sie sollen hier kurz erwähnt werden, weil diese Untersuchung dadurch eine besondere Bedeutung erlangt. Es wird z. B. gezeigt, dass die Annahme von J. Wagner, dass zwei isomere Silbercyanide existieren (nämlich $AgCN$ und $Ag.Ag(CN)_2$ mit den vom Ref. bestimmten Löslichkeitsprodukten $1{\cdot}64^2 . 10^{-12}$, resp. $1{\cdot}5^2 . 10^{-12}$) nicht begründet ist. Es existiert vielmehr nur das letztere. Ferner wird die Frage erörtert, ob nicht auch z. B. dem Silberrhodanid die Zusammensetzung $Ag.Ag(CNS)_2$ zukommt, und bei welchem Überschuss von KCN aus einer

Lösung von $KAg(CN)_2$ die Abscheidung von $Ag.Ag(CN)_2$ eintritt. Es wird weiterhin berechnet, welche Bruchteile einer bestimmten Menge von KCN für die Auflösung von $AgCl$, $AgBr$, resp. AgJ verbraucht werden, und endlich wird die Zersetzung von $Ag.Ag(CN)_2$ durch Säuren, und die Auflösung von Silber in Cyankaliumlösung unter Entwicklung von Wasserstoff rechnerisch behandelt.

W. Böttger.

---

13. Über die aus dem grünen Chromchlorid- (-bromid-)hydrat durch Silbersalze fällbaren Chlormengen von R. F. Weinland und A. Koch (Zeitschr. f. anorg. Chem. **39**, 296—329. 1904). In dieser Abhandlung wird gezeigt, dass die Ausfällung des Chlors aus einer grünen Chromchloridlösung mit Silbernitrat, welche nach Werner und Gubser (**41**, 239) bei 0° und in Gegenwart von Salpetersäure so erfolgt, dass nur $^1/_3$ des Chlors als $AgCl$ ausfällt, und die andern $^2/_3$ erst nach längerer Zeit, in hohem Masse von äussern Umständen abhängig ist. Das Verhalten der einzelnen Silbersalze bei Abwesenheit von Säure ist sehr verschieden. (Silbernitrat fällt z. B. erheblich mehr Chlor als $^2/_3$, beim Silberperchlorat fällt die Menge des ausgefallenen $AgCl$ mit zunehmender Menge des Silbersalzes und beträgt bei Anwendung der 9—24fachen äquivalenten Menge ziemlich genau $^2/_3$, während mit Silberacetat und -laktat schon durch die äquivalente Menge fast alles Chlor gefällt wird.) In Gegenwart von Säure treten noch Komplikationen hinzu. Es ist für die verschiedenen Paare: $AgNO_3 + HNO_3$, $Ag_2SO_4 + H_2SO_4$, $AgClO_3 + HClO_3$, $AgClO_4 + HClO_4$, $AgMnO_4 + HMnO_4$, Ag-Laktat + Milchsäure und Ag-Acetat + Essigsäure untersucht, in welcher Weise sich die Menge des ausgefallenen $AgCl$ mit der Veränderung des Gehalts an Säure ändert. HNO_3 beeinflusst die Fällbarkeit durch $AgNO_3$ in der Weise, dass die Menge des ausgefallenen $AgCl$ stetig bis auf $^1/_3$ des Chlors abnimmt (wenn etwa sechs Mole Säure auf ein Mol Silberchlorid vorhanden ist). Bei Zusatz von mehr Säure nimmt die Menge des ausgefallenen $AgCl$ wieder langsam zu. Der Einfluss der Salpetersäure ist noch in anderer Richtung, z. B. hinsichtlich der Verdünnung und der Dauer der Berührung zwischen Niederschlag und Lösung studiert worden. Von den übrigen Säuren ist etwa noch zu erwähnen, dass bei $HClO_3$ und $HClO_4$ $^1/_3$ des Chlors schon bei einer kleinern Konzentration der Säure (etwa drei Mole) gefällt wird, und dass ein weiterer Zusatz von Säure kein Ansteigen der ausgefallenen Menge bewirkt. Essigsäure wirkt viel schwächer; die ausgeschiedene Menge sinkt nicht unter $^2/_3$. Im weitern Verlauf der Untersuchung ist noch das grüne Cäsiumchloriddoppelsalz, $CrCl_3 . 2CsCl . 4H_2O$, und das grüne Chrombromidhydrat, $CrBr_3 . 6H_2O$, studiert worden.

Die Verff. machen die wahrscheinliche Annahme, dass die erwähnten Erscheinungen wenigstens teilweise mit der Beeinflussung der Umwandlungsgeschwindigkeit des grünen Salzes in das isomere violette zusammenhängen. Es wäre in diesem Zusammenhange sehr erwünscht gewesen, wenn die Geschwindigkeit der Umwandlung noch mit Hilfe physikalisch-chemischer Mittel untersucht worden wäre.

W. Böttger.

Druckfehlerberichtigung.

In der Abhandlung von R. Luther und F. Weigert: „Über umkehrbare photochemische Reaktionen im homogenen System". Diese Zeitschr. **53**, 385—428 hat sich ein sinnentstellender Druckfehler eingeschlichen. In der Zusammenfassung Seite 418, Zeile 7 und 8 von oben soll es heissen: Der Proportionalitätsfaktor $K(B)^{\beta}$ . . . . ist von der Konzentration der übrigen lichtunempfindlichen Stoffe abhängig.

R. Luther.

Über
den Einfluss der Temperatur und der Konzentration auf das spezifische Drehungsvermögen optisch-aktiver Körper.

(Erste Mitteilung.)

Von

Hermann Grossmann und **Leo Wieneke.**

(Mit 4 Figuren im Text.)

I. Einleitung.

Die spezifische Drehung optisch-aktiver Substanzen in Lösung hängt, abgesehen von der Lichtart, bei der beobachtet wird, von der Natur des Lösungsmittels, der Temperatur und der Konzentration, sowie von der Eigennatur der optisch-aktiven Verbindung ab. Zwar ist es gelungen, auf einzelnen Spezialgebieten gewisse Regelmässigkeiten zu finden, eine umfassende Theorie des optischen Drehungsvermögens mit Rücksicht auf Fragen chemischer Konstitution ist jedoch bisher nicht vorhanden.

Gilt dies schon von den reinen optisch-aktiven Substanzen, um wie viel mehr erscheint diese vorläufige Resignation am Platze, wo es sich um gelöste Substanzen unter den verschiedensten physikalischen und chemischen Umständen handelt[1]). Ob es später gelingen wird, die mangelnde umfassende Theorie zu finden, steht dahin. Vorläufig wird man sich damit begnügen müssen, die Einzelwirkungen genau zu studieren, welche die Drehung beeinflussen. Hier liegt aus älterer und neuerer Zeit eine Anzahl systematisch ausgeführter Untersuchungen vor. Abgesehen von wenigen Beobachtungen aus früherer Zeit hat das Studium der Rotationsdispersion besonders durch die Arbeiten von Walden[2]) und Ch. Winther[3]) besondere Förderung erfahren. Über

[1]) Vgl. besonders die neue Arbeit von **Patterson**, Ber. d. d. chem. Ges. **38**, 4090 (1905).

[2]) Ber. d. d. chem. Ges. **38**, 345 (1905).

[3]) Diese Zeitschr. **41**, 161 (1902) und **45**, 331 (1903).

den Einfluss des Lösungsmittels hat Landolt[1]) und neuerdings besonders Walden[2]) gearbeitet; letzterer hat auch vor allem versucht, das Drehungsvermögen mit andern physikalischen und chemischen Eigenschaften in nähere Beziehung zu bringen.

Den Einfluss der Temperatur auf reine optisch-aktive Verbindungen haben neuerdings besonders Guye[3]), Frankland[4]) und ihre Schüler studiert, während systematische Studien über den Einfluss der Temperatur auf das Drehungsvermögen gelöster Substanzen bisher nur wenig vorlagen und sich zum Teil, wie besonders die schönen Untersuchungen Thomsens[5]), nur auf geringe Temperaturintervalle erstreckten. Am meisten bearbeitet ist der Einfluss der Konzentration bei gewöhnlicher Temperatur (resp. 20°), und hier hat man auch besonders auf dem Gebiet der guten Elektrolyte, also der starken Säuren, Basen und Salze, vor allem in wässeriger Lösung schon früher bekannte Regeln auf Grund der elektrolytischen Dissociationstheorie erklären können. Verglich man nicht wie früher die spezifischen Drehungen, sondern die mit 100 dividierten und mit den Molekulargewichten multiplizierten Molekulardrehungen, so zeigte sich bei gut dissociierten Lösungen der Salze optisch-aktiver Basen mit verschiedenen Säuren, sowie der Salze verschiedener Metalle, die sich von der gleichen optisch-aktiven Säure ableiteten, in verdünnten Lösungen annähernd ein gleicher Wert für $[M]$. Scheinbare Ausnahmen, wie z. B. die Boryl-, Arsenyl- und Antimonyltartrate, die im Gegensatz zu den neutralen Salzen der Weinsäure in konzentriertern Lösungen höhere Werte der Molekulardrehungen zeigten, die von dem Mittelwert $[M]_D = 59—63$ erheblich abwichen, erwiesen sich als Salze komplexer Säuren, deren elektrolytische Untersuchung die mit der Verdünnung optisch beobachtete Spaltung der Komplexverbindungen infolge von Hydrolyse bestätigte. Hädrich[6]) konnte deshalb unter Zugrundelegung der Theorie von Arrhenius den Satz aufstellen: „In annähernd vollständig dissociierten Lösungen ist die Molekulardrehung unabhängig von dem inaktiven Ion."

Besonders gut studiert in optischer und elektrolytischer Hinsicht sind die Verhältnisse bei der Bromkampfersulfosäure durch Walden[7]).

---

[1]) Vergl. Landolt, Optisches Drehungsvermögen (2. Aufl.) 1898, S. 154ff.
[2]) Loc. cit. vgl. jedoch die Kritik von Patterson.
[3]) Compt. rend. **120**, 1345; **124**, 194; **125**, 819.
[4]) Journ. Chem. Soc. **69**, 104 und 1309; **65**, 760.
[5]) Journ. f. prakt. Chemie (2) **32**, 213ff.
[6]) Diese Zeitschr. **12**, 496 (1893).
[7]) Diese Zeitschr. **15**, 136 (1894).

Eine elektrolytische Dissociation von 70% kann man in optischer Hinsicht als annähernd vollständig annehmen, da das Molekulardrehungsvermögen von Verbindungen mit 70 und über 90% Dissociationsgrad fast vollkommen übereinstimmt. In konzentrierten Lösungen erscheint die Drehung sehr beeinflusst durch die undissociierten Moleküle, denen sicherlich ein Eigendrehungsvermögen zugeschrieben werden muss. Zurzeit hat man jedoch noch keine Methode, um das in konzentrierten Lösungen bestehende Gleichgewicht zwischen der undissociierten Molekel, ihren Dissociationsprodukten und dem Lösungsmittel exakt zu berechnen. So ist man auf die Annahme von Kristallelementen in Lösung, bzw. zu der Vorstellung associierter Molekeln, welche aus Einzelmolekeln bestehen, gekommen. Dies würde z. B. recht gut das Verhalten der Weinsäure deuten können. Biot[1]) hat die Linksdrehung der Säure für die stärker brechenden Strahlen mit gegossenen Platten von schwach wasserhaltiger Weinsäure konstatieren können. Da jedoch bei diesem Versuche eine chemische Veränderung der Weinsäure durch das Schmelzen nicht ausgeschlossen war, prüfte N. Lepeschkin[2]) diese Verhältnisse von neuem. Durch besondere Massregeln gelang es ihm, eine 66·48%ige Lösung bei 20° polarimetrisch zu beobachten. Für das dunkelblaue Licht war bereits eine Linksdrehung erreicht ($[\alpha]_D^{20} = -1{\cdot}22°$). Mit fortschreitender Verdünnung aber und steigender Temperatur, die wohl beide einen anhaltenden Zerfall der Aggregate bewirken können, geht die Linksdrehung in Rechtsdrehung über. Durch elektrolytische Spaltung ist dieser Vorgang nicht erklärbar. Denn nach Ostwald[3]) macht sich diese erst in grosser Verdünnung bemerkbar, wo die Winkelablesung schon nicht mehr möglich ist. In einer Konzentration, wo die g-Molekel in 512 Litern gelöst war, betrug die elektrolytische Dissociation erst 51·8%, und in $^1/_{16}$ Normallösung ist sie nur bis zu 11·67% vorgeschritten.

Der Einfluss der Temperatur auf das Drehungsvermögen gelöster Substanzen zeigt wenig Regelmässigkeit. In dem einen Falle tritt eine Zunahme, in dem andern eine Abnahme der spezifischen Drehung ein. Die wässerige Lösung von Asparaginsäure und Äpfelsäure dreht in genügender Konzentration bei gewöhnlicher Temperatur rechts. Beim Erwärmen tritt jedoch Linksdrehung ein. Bei der Weinsäure und dem Invertzucker geht mit dem Erwärmen die Änderung von links nach rechts. Der Einfluss der Temperatur auf komplexe Salze ist sehr bedeutend, indem die Erwärmung die Hydrolyse stark fördert.

[1]) Ann. Chim. Phys. (3) **28**, 351. [2]) Ber. d. d. chem. Ges. **32**, 1180 (1899).
[3]) Diese Zeitschr. **3**, 370 (1889).

Dies geht besonders aus einer demnächst zu veröffentlichenden Arbeit über Molybdänyl- und Wolframverbindungen der Wein- und Äpfelsäure hervor.

Um einfachere Verhältnisse kennen zu lernen, wurde in vorliegender Arbeit die Wein- und Äpfelsäure, nebst einigen ihrer Salze, sowie ihren Komplexbildungen mit Borsäure des Nähern systematisch in bezug auf ihr spezifisches Drehungsvermögen bei Konzentrations- und Temperaturänderungen untersucht. Zwar hat schon Krecke[1]) die Weinsäure bei wechselnder Konzentration und Temperatur untersucht. Jedoch lassen seine Angaben Zweifel in bezug auf Richtigkeit aufkommen, was auch schon Thomsen[2]) bemerkt und bewiesen hat.

Thomsen beobachtete jedoch nur das kurze Intervall von 10—30°, auch Winther[3]) ging in seinen umfangreichen Arbeiten, die auch die Rotationsdispersion im grossen Umfang bei verschiedenen Temperaturen berücksichtigten, nur bis 60°. Es erschien deshalb eine nochmalige Bearbeitung, die das Gebiet zwischen 10—90° mit Abständen von je 10° studierte, nicht unberechtigt.

Ähnliches gilt für die sauren und neutralen Tartrate, von denen je eins, das Natriumbitartrat und das Kaliumnatriumtartrat, für die Untersuchung gewählt wurde. Über die Einwirkung von Borsäure auf Weinsäure liegen seitens mehrerer Autoren Arbeiten vor, sowohl mit Bezug auf die spezifische Drehung als auch auf die Leitfähigkeit, welch letztere Magnanini[4]) in sorgfältiger Versuchsanordnung studierte. Inwieweit jedoch wechselnde Molekularverhältnisse, Konzentration und Temperatur auf die Drehung wirken, war bisher noch wenig bekannt. Kombinierte man dann noch Borsäure mit Natriumbitartrat in wechselnden Verhältnissen, so mussten die mit Weinsäure + Borsäure gewonnenen Resultate noch eindeutiger und klarer werden. Die Wirkung des Pyridins auf Weinsäure wurde untersucht, um eventuell festzustellen, ob diese Base mit den Oxysäuren stabile Verbindungen liefert. Weiter ist dann noch der Brechweinstein, der, wie Hädrich[5]) fand, mit fallender Konzentration kaum seine Drehung ändert, der Temperaturerhöhung unterworfen worden, da es interessant schien zu sehen, ob auch die Temperatursteigerung ohne Einfluss wäre.

Im zweiten Teil wurde das Drehungsvermögen der Äpfelsäure in

[1]) Arch. Néerl. **7**, 97 (1872).
[2]) Journ. f. prakt. Chemie **32**, 219; **34**, 86 (1885); **35**. 145 (1887).
[3]) Diese Zeitschr. **41**, 161 (1902)
[4]) Diese Zeitschr. **6**, 67 (1887).
[5]) Diese Zeitschr. **12**, 496 (1893).

ähnlicher Weise wie bei der Weinsäure in seiner Abhängigkeit von der Temperatur und der Konzentration in wässeriger Lösung studiert. Es galt festzustellen, ob die Äpfelsäure und das Ammoniumbimalat ähnlich wie die Weinsäure und das Natriumbitartrat befähigt sind, Komplexe zu bilden und wie diese sich gegen Konzentrations- und Temperaturwechsel verhalten. Auch das Verhalten des Pyridins gegen Äpfelsäure wurde in gleicher Weise studiert.

II. Arbeitsmethode.

Besondere Sorgfalt wurde auf die Reinheit und tadellose Beschaffenheit der Salze und Präparate verwandt. Soweit es angängig war, wurden sie mehrmals umkristallisiert und im Luftbade bei geeigneter Temperatur getrocknet. Auch wurde die gestörte Kristallisation angewandt, um ein möglichst feines und reines Kristallpulver zu erzielen. Die Äpfelsäure wurde fein zerrieben und im Exsikkator über Chlorcalcium längere Zeit getrocknet. Als Lösungsmittel diente ausgekochtes destilliertes Wasser. Die Lösungen wurden in der Weise hergestellt, dass die betreffenden Molekularmengen abgewogen und auf dem Wasserbade zusammen in Lösung gebracht wurden. Alle Wägungen wurden auf den luftleeren Raum reduziert, und die hierzu nötigen spezifischen Gewichte den Tabellen von Landolt-Börnstein entnommen. Die im Gebrauch befindlichen Masskölbchen, bei 17·5° geeicht, wurden nach jedesmaliger Benutzung sauber gereinigt und beim Auffüllen längere Zeit im Wasserbade von 17·5° gelassen.

Zur Bestimmung des spezifischen Gewichtes diente ein Sprengelsches Pyknometer mit eingeschliffenen Stöpseln. Nach jedesmaliger Reinigung mit destilliertem Wasser und Alkohol, der durch einen durchgesaugten Luftstrom zum Verdampfen gebracht wurde, wurde das Pyknometer mit der zu untersuchenden Lösung ausgespült, hierauf aufgefüllt und dann längere Zeit in einem Wasserbade von konstanter Temperatur gelassen. Gewöhnlich wurde für jede Lösung bei vier verschiedenen Temperaturen das Gewicht direkt ermittelt. Die dazu gehörigen Dichten berechneten sich nach der bei Landolt angegebenen Gleichung:

$$d_t = \frac{F \cdot Q_0}{W_0} + \frac{F \cdot Q_0}{W_0} 3\beta (t_0 - t) - \lambda \frac{F - W_0}{W_0}.$$

Hierin bedeutet:

F Scheinbare Masse der Lösung in der Luft bei t^0,
W_0 Scheinbare Masse des Wassers in der Luft bei t^0_0,
Q_0 Dichte des Wassers bei t^0_0 } bezogen auf Wasser von $4^0 = 1$.
d_t Dichte der Lösung bei t^0 }

λ Dichte der Luft = 0·0012,
3β = 0·000024 = kubischer Ausdehnungskoeffizient des Glases.

Der erste Summand wurde mit siebenstelligen Logarithmen ermittelt, im übrigen allgemein fünfstellige benutzt. Aus den Gewichten der Lösungen bei verschiedenen Temperaturen konnte der einer jeden Temperatur entsprechende Ausdehnungskoeffizient γ der Flüssigkeit gefunden werden. Hatte man γ, so bestimmten sich die noch fehlenden Dichten nach der Gleichung:

$$d_t = d_{t'} + d_{t'} \cdot \gamma^{\frac{t+t'}{2}} (t' - t).$$

Der Prozentgehalt wurde aus dem spezifischen Gewichte der Lösung bei der Auffüllungstemperatur von 17·5° bestimmt. Die Konzentration, d. h. der Gehalt der Lösung an Substanz in 100 ccm, ist hier gleich der abgewogenen Substanz, reduziert auf den leeren Raum. Wegen der Beziehung:

$$p = \frac{C_{17{\cdot}5}}{d_{17{\cdot}5}}$$

lässt sich der Prozentgehalt p leicht berechnen.

Nach Kenntnis des Prozentgehaltes ergibt sich für die verschiedenen Konzentrationen c:

$$c_t = p \cdot d_t.$$

Zur optischen Untersuchung selbst stand ein Lippich-Landoltscher Polarisationsapparat mit dreiteiligem Gesichtsfeld zur Verfügung, der noch mit einer Heizvorrichtung versehen war[1]). Die Polarisationsröhre von 1·0165 dm Länge war aus Jenenser Glas gefertigt. Die Ausdehnung der Röhre konnte bei der Berechnung der spezifischen Drehung vernachlässigt werden. Die Röhre war in ein Metallkästchen eingebettet. Befand sich in dem Kästchen Wasser, so konnte die Röhre mit der fraglichen Flüssigkeit mittels einer Gasflamme auf ganz bestimmte Temperatur gebracht werden, die an einem in die Badflüssigkeit tauchenden Thermometer beobachtet werden konnte. Ein Rührer diente dazu, um in dem ganzen Bade eine gleichmässige Temperatur zu erzielen. Die Ablesung des Ablenkungswinkels erfolgte erst, wenn die Temperatur des Bades längere Zeit konstant gehalten war, und zwar wurden mehrere Ablesungen nacheinander gemacht. Verfuhr man ebenso bei der Abkühlung, so gab das arithmetische Mittel der Beobachtungen, die im allgemeinen nur um 0·01—0·03° differierten, das wahrscheinlichste Mass der Ablenkung an. Die angeführten Werte resultieren aus mindestens zwei gut übereinstimmenden Versuchsreihen.

[1]) Vergl. Landolt, Optisches Drehungsvermögen S. 320.

Die spezifische und die Molekulardrehung ist, wie allgemein üblich:

$$[\alpha]_D = \frac{100\,\alpha_D}{1\,.\,c} \text{ und } [M]_D = \frac{[\alpha]_D\,.\,M}{100}.$$

Zur Erklärung der Tabellen sei noch folgendes bemerkt. Es bedeutet:

t	die Beobachtungstemperatur,
d	die Dichte der Lösung,
p_1, bzw. c_1	den Prozentgehalt, bzw. die Konzentration an aktiver Substanz,
p_2, bzw. c_2	den Prozentgehalt, bzw. die Konzentration an inaktiver Substanz,
α_D	den Ablenkungswinkel bei Natriumlicht,
$[\alpha]_D$	die spezifische Drehung, bezogen auf die aktive Substanz,
$[M]_D$	die Molekulardrehung, bezogen auf die aktive Substanz.

III. Experimenteller Teil.

A. Weinsäure.

1. Freie Weinsäure.

Die optische Aktivität der Weinsäure wurde schon 1815, also nur wenige Jahre später, als Arago zuerst die Ablenkung der Polarisationsebene an Quarzplatten fand, von Biot und Seebeck entdeckt. Später fand Biot[1]) auch die Abhängigkeit der spezifischen Drehung von der Konzentration. Krecke[2]) untersuchte die Säure bei verschiedenen Konzentrationen und Temperaturen. Er konnte eine Steigerung der spezifischen Drehung mit der Temperaturerhöhung und fortschreitender Verdünnung feststellen. Thomsen[3]) jedoch fand die Kreckeschen Werte für Temperaturen bis 30° bis $8^1/_2$ % zu klein.

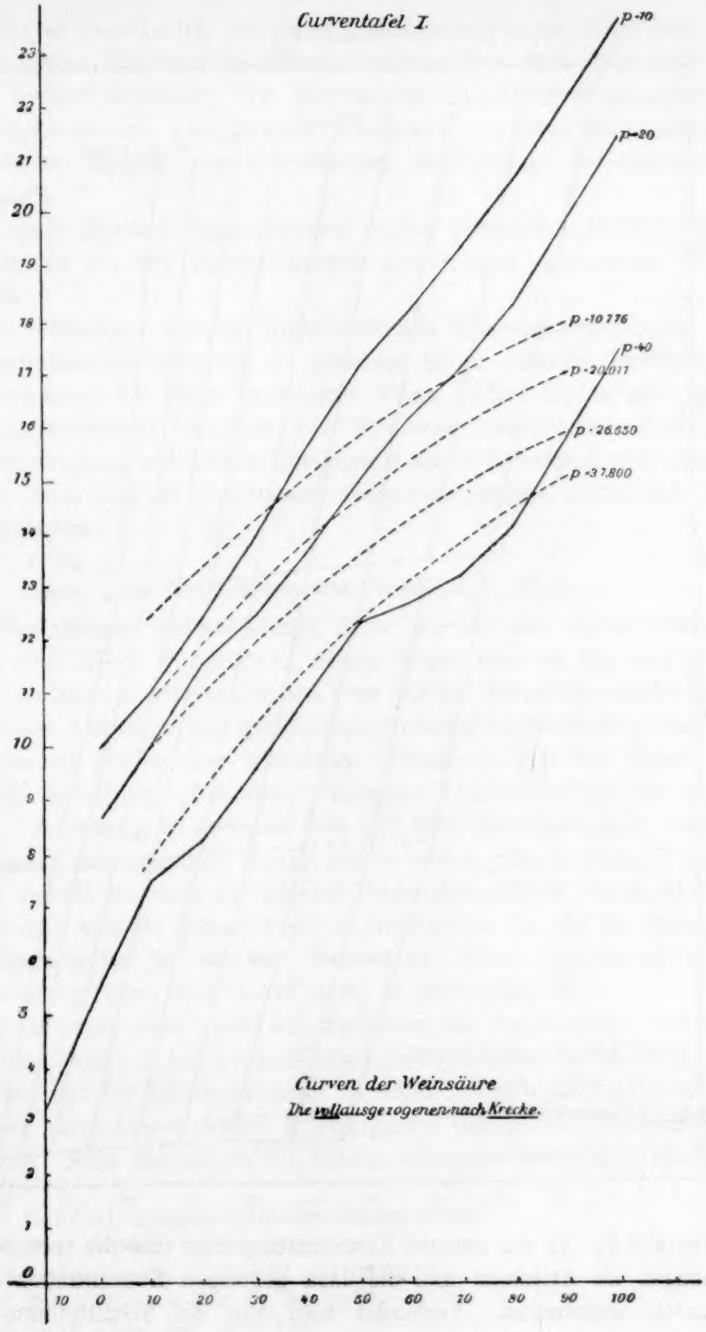
Auch Wendell[4]) und Winther[5]), welche zwar etwas grössere Temperaturintervalle als Thomsen untersuchten, fanden Kreckes Angaben nicht als zuverlässig. Für wässerige Lösungen bei 20° hat die ausführliche exakte Arbeit von Přibram und Glücksmann[6]) ebenfalls keine Bestätigung der Kreckeschen Angaben gebracht. Wir haben vier Konzentrationen bei Temperaturen zwischen 10 und 90° untersucht und können für tiefe, wie für hohe Temperaturen die Angaben Kreckes nur als erheblich ungenau ansehen.

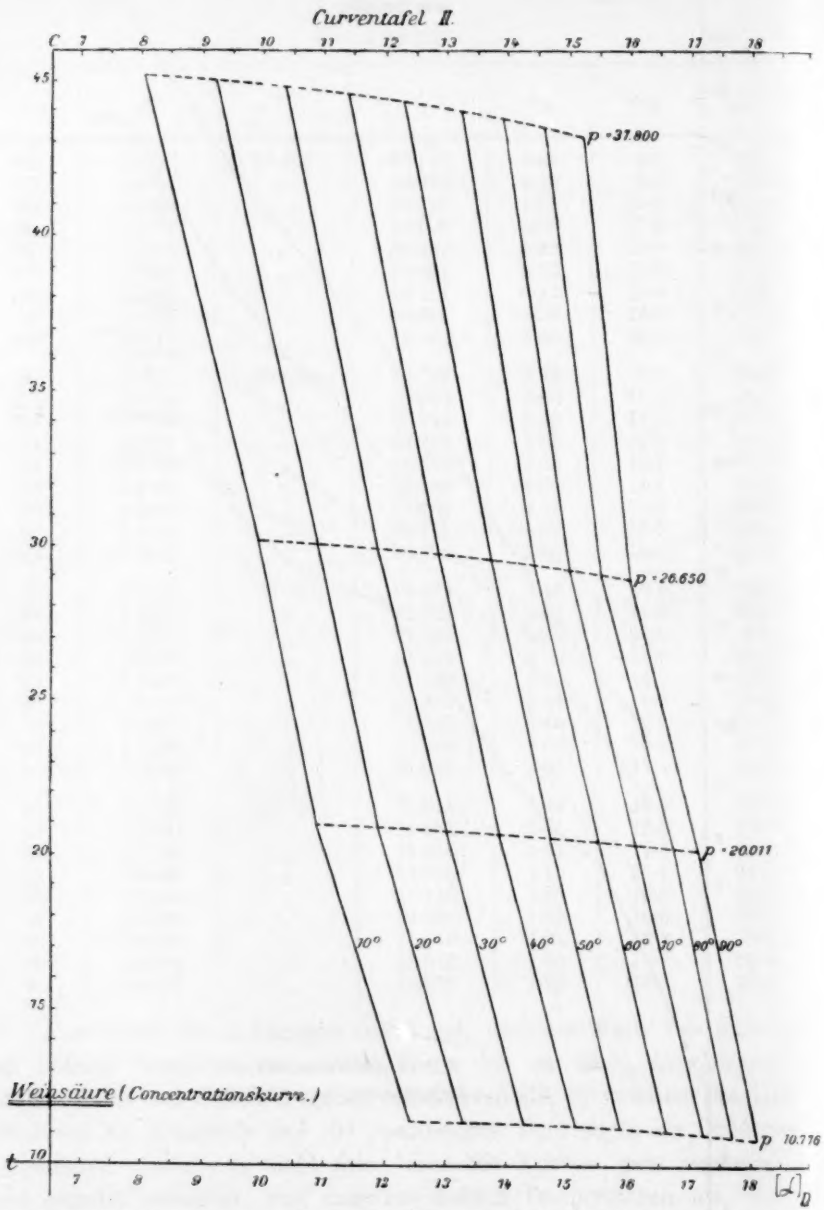
[1]) Ann. Chim. Phys. (3) **10**, 385.
[2]) Arch. Néerl. **7**, 97 (1872).
[3]) Journ. f. prakt. Chemie **32**, 213 (1885).
[4]) Chem. Centralblatt 1899, I, 402.
[5]) Diese Zeitschr. **41**, 161 (1902).
[6]) Monatshefte für Chemie **1897**, 510; **1898**, 122, 161, 171. — Chem. Centralbl. 1897, II, 993; 1898 II, 403. 404.

Tabelle 1.
Weinsäure.

t	d	p	c	α_D	$[\alpha]_D$	$[M]_D$
10	1·1955	37·806	45·187	3·63	8·0	12·0
20	1·1897	„	44·973	4·18	9·2	13·9
30	1·1836	„	44·797	4·67	10·4	15·6
40	1·1771	„	44·508	5·15	11·4	17·3
50	1·1709	„	44·257	5·49	12·3	18·6
60	1·1639	„	43·991	5·83	13·2	19·8
70	1·1565	„	43·714	6·11	13·9	20·9
80	1·1488	„	43·421	6·35	14·6	21·9
90	1·1415	„	43·148	6·55	15·2	22·8
10	1·1331	26·650	30·197	2·99	9·9	14·8
20	1·1286	„	30·076	3·30	10·9	16·4
30	1·1236	„	29·943	3·58	11·9	17·9
40	1·1181	„	29·797	3·85	12·9	19·3
50	1·1126	„	29·650	4·08	13·7	20·6
60	1·1063	„	29·483	4·27	14·4	21·6
70	1·0995	„	29·303	4·41	15·0	22·5
80	1·0923	„	29·111	4·57	15·5	23·3
90	1·0853	„	28·923	4·66	16·0	24·1
10	1·0973	26·011	21·959	2·40	10·9	16·4
20	1·0939	„	21·881	2·62	11·9	17·9
30	1·0891	„	21·793	2·84	13·0	19·5
40	1·0841	„	21·694	3·03	13·9	20·8
50	1·0790	„	21·592	3·20	14·7	22·1
60	1·0731	„	21·474	3·34	15·5	23·2
70	1·0667	„	21·345	3·45	16·1	24·2
80	1·0596	„	21·204	3·55	16·7	25·0
90	1·0529	„	21·071	3·63	17·1	25·7
10	1·0507	10·776	11·311	1·42	12·5	18·8
20	1·0480	„	11·281	1·51	13·3	20·0
30	1·0448	„	11·244	1·61	14·3	21·4
40	1·0405	„	11·201	1·70	15·1	22·7
50	1·0354	„	11·146	1·78	15·9	23·9
60	1·0299	„	11·086	1·85	16·6	24·9
70	1·0236	„	11·019	1·91	17·2	25·9
80	1·0166	„	10·943	1·95	17·7	26·6
90	1·0104	„	10·877	1·99	18·1	27·2

Aus diesen Beobachtungen ergibt sich, dass die Werte von Krecke bei höhern Temperaturen unsere Werte bis zu 22 % überschreiten. Zeichnet man aus diesen Angaben ein Kurvenbild, in welchem die Temperaturen als Abszissen und die spezifischen Drehungen als Ordinaten eingetragen werden, so sieht man, dass die Kurven ganz regelmässig und parallel verlaufen, und dass bei höhern Temperaturen die Werte von der anfänglich fast linear verlaufenden Kurve in steigendem Masse zurückbleiben, während bei dem Kreckeschen Bilde Unregelmässigkeiten vorkommen, für die gar keine Erklärung zu geben ist (vgl.


Curventafel I.
p=10
p=20
p=10776
p=40
p=20011
p=26650
p=37800
23
22
21
20
19
18
17
16
15
14
13
12
11
10
9
8
7
6
5
4
3
2
1
0
10 0 10 20 30 40 50 60 70 80 90 100
Curven der Weinsäure
Die vollausgezogenen nach Krecke.



Kurventafel I). In ein anderes Koordinatensystem sind die spezifischen Drehungen als Abszissen und die dazu gehörigen Konzentrationen als Ordinaten eingetragen. Verbindet man nun die Schnittpunkte ent-

sprechender Koordinaten bei gleichen Temperaturen, so erhält man fast gerade Linien, die nur bei höhern Temperaturen etwas von dem geraden Verlauf abweichen (vgl. Kurventafel II). Hierauf gründen sich die von Arndtsen, Landolt und Thomsen aus ihren Beobachtungen abgeleiteten Formeln zur rechnerischen Bestimmung der spezifischen Drehung[1]).

Unsere Beobachtungen stimmen in den tiefern Temperaturgebieten gut mit den aus den Thomsenschen Gleichungen abgeleiteten Werten überein.

In wässeriger Lösung wirkt demnach Temperatursteigerung und Konzentrationsverminderung in gleichem Sinne. Beides verstärkt die Rechtsdrehung der Säure in starkem Masse. Über die anomale Rotation konzentrierter Lösungen hat Winther[2]) ausführlich gearbeitet. Eine Fortsetzung auf höhere Temperatur als 60° erschien uns unnötig, da die Anomalien in den höhern Temperaturgebieten mehr und mehr verschwinden.

2. Natriumbitartrat $NaHC_4H_4O_6 . H_2O$.

Von diesem schwerlöslichen Salze wurden drei Konzentrationen untersucht. Nach Thomsen[3]), dessen Werte mit den von uns gefundenen hinlänglich übereinstimmen, war mit der Temperaturerhöhung ein merkliches Ansteigen der spezifischen Drehung zu beobachten, mit der Verdünnung jedoch eine Abnahme. Thomsen gibt für diesen Fall folgende Erklärung: „Das saure weinsaure Natrium ist nur bei unendlicher Verdünnung in normales Salz und freie Säure gespalten, während die Lösung mit steigender Konzentration immer grössere Mengen sauren Salzes enthält, welchem ein eigenes Drehungsvermögen entspricht.“ Erwärmt man nun die Lösung von Natriumbitartrat, so tritt ein Maximum der Drehung bei 50° ein (vgl. Kurventafel IIIa). Von da an nimmt die Drehung, wenn auch nicht stark, so doch stetig ab.

Zum ersten Male wurde ein Maximum der Drehung bei einem bestimmten Punkte beim Ammoniummolybdänylbimalat beobachtet[4]); dies gilt aber nur für Lösungen, denn an einer reinen optisch-aktiven Verbindung hatte bereits früher Frankland[5]) das gleiche Phänomen beobachtet. Nach ihm zeigte der Dibenzoylweinsäureäthylester ein Maxi-

[1]) Landolt, Optisches Drehungsvermögen S. 491.
[2]) Diese Zeitschr. **41**, 161 (1902).
[3]) Journ. f. prakt. Chemie **32**, 213 (1885).
[4]) Ber. d. d. chem. Ges. **37**, 84 (1904).
[5]) Journ. Chem. Soc. 1896, 1583.

Curventafel III a.

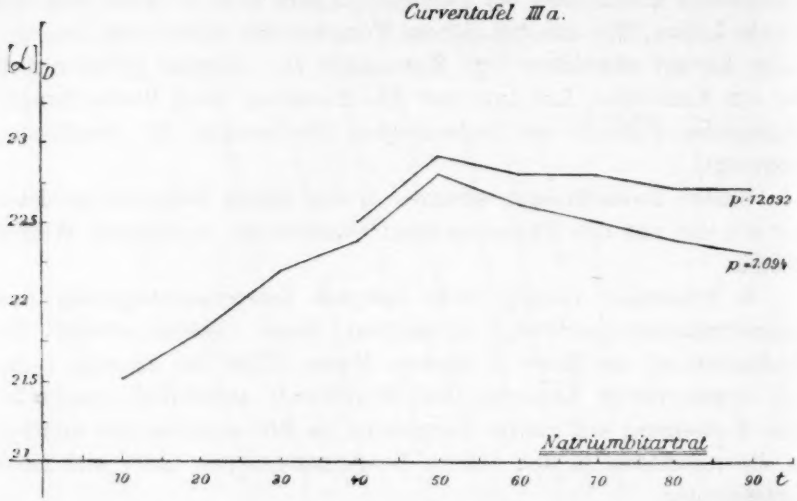


Tabelle 2.

Natriumbitartrat.

t	d	p	c	α_D	$[\alpha]_D$	$[M]_D$
10	1·0422	7·694	8·018	1·73	21·5	40·8
20	1·0395	„	7·997	1·75	21·8	41·6
30	1·0362	„	7·972	1·77	22·2	42·0
40	1·0323	„	7·941	1·79	22·4	42·6
50	1·0280	„	7·908	1·81	22·8	43·3
60	1·0229	„	7·869	1·79	22·6	43·0
70	1·0172	„	7·826	1·77	22·5	42·8
80	1·0109	„	7·778	1·75	22·4	42·5
90	1·0046	„	7·729	1·73	22·3	42·3
30	1·0439	9·075	9·452	2·11	22·2	42·2
40	1·0400	„	9·437	2·14	22·6	42·9
50	1·0354	„	9·396	2·16	22·9	43·5
60	1·0304	„	9·351	2·14	22·8	43·3
70	1·0247	„	9·299	2·11	22·6	42·9
80	1·0184	„	9·241	2·08	22·4	42·5
90	1·0095	„	9·163	2·05	22·3	42·3
40	1·0599	12·632	13·388	3·04	22·5	42·8
50	1·0545	„	13·324	3·07	22·9	43·5
60	1·0518	„	13·287	3·04	22·8	43·3
70	1·0459	„	13·212	3·02	22·8	43·3
80	1·0395	„	13·131	3·00	22·7	43·2
90	1·0309	„	13·022	2·97	22·7	43·1

mum der Drehung zwischen 53·5—60°. Wie vorliegende Beobachtung am Natriumbitartrat zeigt, ist die Existenz derartiger Maximalpunkte nicht nur bei komplizierten Systemen, wie der Molybdänverbindung sondern auch bei einfachen Salzen vorhanden. Ein weiteres Studium wird sicherlich noch mehrere derartige Fälle kennen lehren.

Eine Erklärung für das Auftreten eines Maximalpunktes kann vielleicht im folgenden liegen. Elektrolytische Dissociation wird meist gleichmässig durch Konzentrationsverminderung und Temperatursteigerung erhöht; beides scheint hier eine geringe Steigerung der spezifischen Drehung nach rechts zu bewirken. Anderseits wird $NaHC_4H_4O_6$ hydrolytisch gespalten:

$$2\,NaHC_4H_4O_6 \rightleftarrows Na_2C_4H_4O_6 + C_4H_6O_6.$$

Auch Hydrolyse wird durch Temperaturerhöhung begünstigt. Wir haben also in der Lösung ein ziemlich kompliziertes Gleichgewicht anzunehmen. Neben $Na^{\cdot}$, $C_4H_5O_6'$, $C_4H_4O_6''$ und $H^{\cdot}$-Ionen ist die Anwesenheit nicht dissociierter Moleküle $NaHC_4H_4O_6$, $Na_2C_4H_4O_6$ und $C_4H_6O_6$ anzunehmen. Ein quantitativer Einblick ist mit den zurzeit verfügbaren Methoden nicht möglich. Es scheint, als wenn die Wirkung der steigenden Dissociation, welche drehungssteigernd wirkt, und der zunehmenden Hydrolyse bei höherer Temperatur einander entgegenstehen, wodurch das Auftreten eines Maximalpunktes leicht erklärlich wird. Eine ähnliche Erscheinung, und zwar ein Minimum der Drehung mit fallender Konzentration, wurde zuerst von Přibam[1]) beim Nikotin beobachtet. Hein[2]), der diese Verhältnisse genauer prüfte, konnte bei einem Gehalt von etwa 8 % das Minimum der Drehung bei 20° feststellen.

3. Kaliumnatriumtartrat (Seignettesalz) $KNaC_4H_4O_6.4H_2O$.

Das Kaliumnatriumtartrat wurde bereits von Krecke[3]) untersucht. Die spezifische Drehung steigt hiernach in dem Intervalle von 0—100° von 21·82 auf 23·99°, also nur um etwa zwei Einheiten. Nach J. H. Long[4]) ist die spezifische Drehung fast vollständig unabhängig von der Konzentration, wie man aus der Gleichung ersieht, welche Schütt[5]) aus den Beobachtungen Longs für das wasserfreie Salz abgeleitet hat:

$$[\alpha]_D^{20} = 29{\cdot}77 - 0{\cdot}0026\,c$$

für die Konzentration c von 5—45.

---

[1]) Ber. d. d. chem. Ges. **20**, 1848 (1887).
[2]) Inaug.-Dissert. Berlin 1896.
[3]) Archives Néerl. **7**, 113 (1872).
[4]) Vergl. Landolt, Optisches Drehungsvermögen S. 494.
[5]) Vergl. Landolt, loc. cit. S. 494.

Ausführliche Untersuchungen mit Berücksichtigung der Rotationsdispersion liegen ferner von Winther[1]) vor. Zur Ergänzung seiner umfangreichen Versuche bis 60° haben wir eine Lösung zwischen 10—90° bei einem Prozentgehalt von $p = 25{\cdot}017$ g untersucht.

Tabelle 3.

Kaliumnatriumtartrat.

t	d	p	c	α_D	$[\alpha]_D$	$[M]_D$
10	1·1345	25·017	28·382	6·20	21·7	61·4
20	1·1304	„	28·279	6·24	22·0	62·0
30	1·1259	„	28·148	6·28	22·2	62·7
40	1·1210	„	28·044	6·26	22·2	62·7
50	1·1160	„	27·918	6·24	22·2	62·8
60	1·1104	„	27·778	6·21	22·2	62·8
70	1·1043	„	27·627	6·18	22·3	62·8
80	1·0979	„	27·466	6·15	22·3	62·9
90	1·0916	„	27·309	6·12	22·3	63·0

Der abgelesene Beobachtungswinkel erreicht bei 30° ein Maximum, um dann allmählich abzunehmen. Die spezifische Drehung jedoch bleibt von 30° an annähernd konstant. Thomsen[2]) kam durch seine Resultate zu dem Schluss, dass das Doppelsalz in wässeriger Lösung schon bei grösserer Konzentration vollständig in die beiden neutralen Salze gespalten ist, da seine spezifische Drehung nahezu gleich dem arithmetischen Mittel aus den spezifischen Drehungen der beiden Komponenten ist. Die mittlere Abweichung betrug nur etwa 0·4 %. Sie liegt also in der Fehlergrenze.

4. Weinsäure und Borsäure.

Die starke Beeinflussung der spezifischen Drehung, welche Weinsäure durch Borsäure erleidet, wurde schon von Biot[3]) entdeckt. Bei Zugabe von geringern Mengen Borsäure bewirkt Verdünnung noch eine Zunahme der spezifischen Drehung; da hier der steigernde Einfluss dem die Weinsäure mit der Verdünnung unterliegt, im Übergewicht ist. Auf Zusatz grösserer Mengen fiel die spezifische Drehung ständig mit der Verdünnung, indem die entstandene Borweinsäure starke Hydrolyse erleidet. Dazwischen liegt ein Verhältnis von Wein- und Borsäure (1 : 0·088 nach Biot), wo die Verdünnung ohne Einfluss auf die Drehung ist. Denn hier wird das Fallen der spezifischen Drehung in-

[1]) Loc. cit.

[2]) Journ. f. prakt. Chem. **34**, 90 (1886).

[3]) Ann. Chim. Phys. (3) **11**, 82 (1844). — Vergl. Landolt, Optisches Drehungsvermögen S. 218.

folge der hydrolytischen Spaltung der Borweinsäure gerade ausgeglichen durch den steigernden Einfluss der Weinsäure mit fallender Konzentration. A. F. W. Duve[1]) deutete das Verhalten der Weinsäure gegen Borsäure dahin, dass hier keine eigentliche Komplexbildung vorliege, und die Borsäure sich nicht mit freier Weinsäure verbinde, sondern sie nur modifiziere. Dagegen nahm Dubrunfaut[2]) eine Bildung von $1\,H_3BO_3 + 2\,C_4H_6O_6$ an. Auch P. Koch[3]) gibt Zahlenmaterial über die Wechselwirkung der beiden Säuren in verschiedenen molekularen Verhältnissen an. Dass jedoch beim Lösen von Weinsäure und Borsäure Komplexbildungen entstehen, geht aus den Leitfähigkeitsbestimmungen Magnaninis[4]) klar hervor, welcher Weinsäure mit steigenden Molekularmengen Borsäure versetzte und hierbei starke Zunahme der Leitfähigkeit beobachtete. Er kommt zu dem Resultat, dass wenigstens eine stark leitende Verbindung existiert, die bei stärkerer Verdünnung hydrolytischen Zerfall erleidet.

Um nun diese Verhältnisse genauer zu erforschen, haben wir folgende Kombinationen optisch untersucht:

3.	Weinsäure	1.	Borsäure
2.	„	1.	„
1.	„	1.	„
1.	„	2.	„
1.	„	3.	„

Die zweifach molekularnormale Lösung (Tabelle 4) zeigt bei 10° eine Molekulardrehung von 58·4°. Mit fallender Konzentration nimmt die Drehung jedoch stark ab, wie folgende Zahlen zeigen:

Normalität:	2	1	$^1/_2$	$^1/_4$	$^1/_8$
$[M]_D^{10}$:	58·4	54·4	49·4	42·4	38·1

Noch stärker macht sich der Einfluss der Temperatur bemerkbar in dem Intervalle von 10—90°.

Normalität	Abnahme von $[M]_D^{10°}$ bis $[M]_D^{90°}$
2	58·4—49·6
1	54·4—41·4
$^1/_2$	49·4—38·2
$^1/_4$	42·4—35·4
$^1/_8$	38·1—31·2

Der steigernde Einfluss der Borsäure verliert sich also sowohl bei der Verdünnung wie auch mit der Temperaturerhöhung. Schon in einer

[1]) J. B. 1869, 540.
[2]) Compt. rend. **42**, 112.
[3]) Inaug.-Dissert. Tübingen 1869.
[4]) Diese Zeitschr. **6**, 67 (1890).

Tabelle 4.

3 Weinsäure und 1 Borsäure.

t	d	p_1	c_1	p_2	c_2	α_D	$[\alpha]_D$	$[M]_D$
				2-normal.				
10	1·1451	26·369	30·199	7·247	8·298	11·79	38·9	58·4
20	1·1406	„	30·076	„	8·266	11·63	38·5	58·8
30	1·1356	„	29,944	„	8·229	11·46	38·1	57·2
40	1·1302	„	29·801	„	8·190	11·24	37·6	56·4
50	1·1243	„	29·648	„	8·148	10·99	36·9	55·4
60	1·1180	„	29·480	„	8·102	10·68	36·1	54·2
70	1·1112	„	29·301	„	8·053	10·32	35·1	52·7
80	1·1039	„	29·109	„	8·000	9·96	34·1	51·2
90	1·0972	„	28·946	„	7·955	3·61	33·0	49·6
				1-normal.				
10	1·0730	14·063	15·070	3·864	4·147	5·49	36·3	54·4
20	1·0695	„	15·041	„	4·133	5·35	35·4	53·2
30	1·0655	„	14·984	„	4·117	5·19	34·5	51·8
40	1·0610	„	14·922	„	4·100	5·03	33·6	50·4
50	1·0563	„	14·854	„	4·082	4·88	32·7	49·1
60	1·0509	„	14·779	„	4·061	4·73	31·9	47·9
70	1·0449	„	14·695	„	4·038	4·58	31·1	46·6
80	1·0384	„	14·603	„	4·012	4·43	30·2	45·4
90	1·0320	„	14·499	„	3·984	4·28	29·4	44·1
				$^1/_2$-normal.				
10	1·0364	7·276	7·541	1·999	2·073	2·49	32·9	49·4
20	1·0337	„	7·521	„	2·067	2·41	31·9	47·9
30	1·0305	„	7·498	„	2·060	2·33	31·0	46·5
40	1·0265	„	7·469	„	2·052	2·24	29·9	44·8
50	1·0223	„	7·438	„	2·044	2·16	28·9	43·4
60	1·0173	„	7·402	„	2·034	2·08	28·0	42·0
70	1·0116	„	7·368	„	2·022	2·00	27·1	40·6
80	1·0054	„	7·315	„	2·010	1·93	26·3	39·4
90	0·9991	„	7·270	„	1·998	1·86	25·5	38·2
				$^1/_4$-normal.				
10	1·0186	3·701	3·769	1·017	1·036	1·07	28·3	42·4
20	1·0164	„	3·761	„	1·033	1·05	27·8	41·7
30	1·0135	„	3·751	„	1·031	1·03	27·4	41·1
40	1·0099	„	3·737	„	1·027	1·00	26·7	39·9
50	1·0059	„	3·722	„	1·023	0·97	26·0	38·9
60	1·0010	„	3·704	„	1·018	0·94	25·3	37·9
70	0·9955	„	3·684	„	1·012	0·91	24·6	36·9
80	0·9893	„	3·661	„	1·006	0·88	24·0	35·9
90	0·9830	„	3·639	„	1·000	0·86	23·6	35·4
				$^1/_8$-normal.				
10	1·0091	1·868	1·885	0·513	0·518	0·48	25·4	38·1
30	1·0043	„	1·876	„	0·515	0·46	24·4	36·7
50	0·9969	„	1·862	„	0·512	0·43	23·0	34·5
70	0·9884	„	1·846	„	0·507	0·40	21·6	32·4
90	0·9742	„	1·819	„	0·500	0·38	20·8	31·2

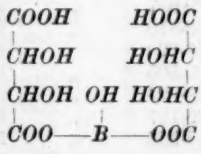
Tabelle 5.

2 Weinsäure und 1 Borsäure.

t	d	p_1	c_1	p_2	c_2	α_D	$[\alpha]_D$	$[M]_D$
				2-normal.				
10	1·1511	26·229	30·206	5·405	6·222	14·35	47·3	70·9
20	1·1467	„	30·089	„	6·198	14·01	46·3	69·5
30	1·1427	„	29·987	„	6·177	13·61	45·2	67·8
40	1·1363	„	29·819	„	6·142	11·17	44·0	65·9
50	1·1307	„	29·670	„	6·112	12·72	42·7	64·0
60	1·1244	„	29·505	„	6·077	12·27	41·4	62·1
70	1·1177	„	29·327	„	6·041	11.75	39·9	59·8
80	1·1104	„	29·137	„	6·002	11·28	38·5	57·8
90	1·1034	„	28·953	„	5·964	10·81	37·2	55·7
				1-normal.				
10	1·0757	14·027	15·088	2·891	3·109	6·36	41·9	62·9
20	1·0723	„	15·041	„	3·100	6·18	40·0	61·3
30	1·0684	„	14·987	„	3·088	5·99	39·8	59·6
40	1·0640	„	14·925	„	3·076	5·77	38·5	57·7
50	1·0601	„	14·871	„	3·065	5·54	37·1	55·6
60	1·0547	„	14·795	„	3·049	5·31	35·7	53·6
70	1·0488	„	14·712	„	3·032	5·08	34·4	51·6
80	1·0424	„	14·621	„	3·013	4·86	33·1	49·6
90	1·0356	„	14·526	„	2·994	4·64	31·8	47·7
				$^1/_2$-normal.				
10	1·0381	7·264	7·542	1·497	1·554	2·84	37·5	56·2
20	1·0354	„	7·522	„	1·550	2·75	36·4	54·6
30	1·0321	„	7·498	„	1·545	2·65	35·2	52·8
40	1·0280	„	7·468	„	1·539	2·54	33·8	50·8
50	1·0236	„	7·436	„	1·532	2·43	32·5	48·8
60	1·0185	„	7·399	„	1·525	2·31	31·1	46·6
70	1·0128	„	7·358	„	1·517	2·21	29·9	44·8
80	1·0066	„	7·312	„	1·507	2·12	28·8	43·3
90	1·0003	„	7·266	„	1·497	2·04	27·9	41·9
				$^1/_4$-normal.				
10	1·0201	3·695	3·769	0·761	0·777	1·24	32·8	49·2
20	1·0180	„	3·761	„	0·775	1·20	31·8	47·7
30	1·0152	„	3·750	„	0·773	1·15	30·6	45·9
40	1·0117	„	3·738	„	0·770	1·09	29·1	43·6
50	1·0068	„	3·720	„	0·767	1·04	27·9	41·8
60	1·0018	„	3·701	„	0·763	0·99	26·7	40·0
70	0·9961	„	3·680	„	0·758	0·94	25·5	38·2
80	0·9897	„	3·657	„	0·754	0·89	24·3	36·4
90	0·9832	„	3·633	„	0·749	0·85	23·3	35·0
				$^1/_8$-normal.				
10	1·0095	1·867	1·884	0·385	0·387	0·56	29·6	44·4
30	1·0046	„	1·875	„	0·385	0·51	27·1	40·7
50	0·9972	„	1·862	„	0·382	0·46	24·6	37·0
70	0·9868	„	1·842	„	0·378	0·42	22·7	34·1
90	0·9744	„	1·819	„	0·373	0·38	20·8	31·3

$^1/_8$-Normallösung übersteigt der Wert für $[M]_D^{30}$ den entsprechenden Wert der Weinsäure nur noch um etwa 17 Einheiten, bei 90° sind sie etwa gleich geworden. Die Spaltung in freie Weinsäure und Borsäure ist also fast vollständig.

Die folgende Steigerung der Molekulardrehung von 58·4 auf 70·9° (Tabelle 5) lässt schon das Auftreten einer komplexen Borweinsäure von der Konstitution vermuten.



Es ist noch nicht gelungen, die Borweinsäure im festen Zustande darzustellen. Deswegen war A. F. W. Duve der Ansicht, dass die Weinsäure durch den Zusatz von Borsäure nur einer Modifikation unterliege. Auch hier wirken Verdünnung und Temperaturerhöhung in demselben Sinne, und zwar stark schwächend auf die Drehung ein.

Normalität	Abnahme von $[M]_D^{10}$ bis $[M]_D^{90}$
2	70·9—55·7°
1	62·9—47·7
$^1/_2$	56·2—41·9
$^1/_4$	49·2—35·0
$^1/_8$	44·4—31·1

In der $^1/_8$-Normallösung ist bei 90° schon derselbe Wert erreicht, wie in der vorigen Anordnung. Hier ist demnach der hydrolytische Zerfall grösser und schneller.

Die Existenz einer Diborylweinsäure geht mit grösserer Wahrscheinlichkeit aus den Versuchen über die Einwirkung der Borsäure auf Natriumbitartrat hervor (siehe später).

Der verhältnismässig starke Zuwachs der Molekulardrehung in der folgenden Tabelle 6 lässt sich nur durch die Annahme der komplexen Monoborylweinsäure erklären. Die Zunahme der Molekularrotation bei dem Verhältnis 2 : 1 gegenüber 3 : 1 betrug nur 8·5 % in der Normallösung. Hier aber ist ein Ansteigen von 17·6 % zu verzeichnen. Die komplexe Säure hätte demnach folgende Konstitution:

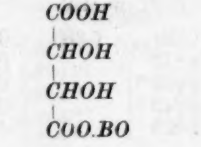


Tabelle 6.

1 Weinsäure und 1 Borsäure.

t	d	p_1	c_1	p_2	c_2	α_D	$[\alpha]_D$	$[M]_D$
				1-normal.				
10	1·0874	13·847	15·091	5·707	6·220	8·12	53·6	80·5
20	1·0837	„	15·040	„	6·199	7·77	51·5	77·3
30	1·0795	„	14·981	„	6·174	7·42	49·4	74·1
40	1·0747	„	14·914	„	6·147	7·10	47·5	71·2
50	1·0697	„	14·646	„	6·119	6·76	45·4	68·1
60	1·0640	„	14·767	„	6·086	6·44	43·4	65·1
70	1·0577	„	14·680	„	6·050	6·13	41·6	62·4
80	1·0509	„	14·585	„	6·011	5·84	39·9	59·9
90	1·0443	„	14·493	„	5·973	5·55	38·2	57·2
				$^1/_2$-normal.				
10	1·0441	7·223	7·541	2·977	2·108	3·49	46·1	66·4
20	1·0413	„	7·521	„	3·100	3·36	44·5	67·0
30	1·0380	„	7·497	„	3·090	3·22	42·8	64·4
40	1·0340	„	7·468	„	3·078	3·06	40·9	61·5
50	1·0296	„	7·437	„	3·065	2·89	39·1	58·3
60	1·0244	„	7·399	„	3·049	2·76	37·2	56·0
70	1·0187	„	7·358	„	3·033	2·63	35·6	53·6
80	1·0123	„	7·315	„	3·014	2·50	34·1	51·3
90	1·0059	„	7·265	„	2·995	2·38	32·6	49·1
				$^1/_4$-normal.				
10	1·0220	3·688	3·769	1·520	1·554	1·50	39·6	59·5
20	1·0198	„	3·761	„	1·550	1·45	38·4	57·6
30	1·0169	„	3·750	„	1·546	1·40	37·2	55·8
40	1·0133	„	3·737	„	1·540	1·34	35·7	53·6
50	1·0099	„	3·725	„	1·535	1·27	34·0	51·0
60	1·0050	„	3·706	„	1·528	1·21	32·5	48·8
70	0·9993	„	3·686	„	1·519	1·16	31·4	47·1
80	0·9930	„	3·662	„	1·509	1·21	30·2	45·3
90	0·9856	„	3·635	„	1·498	1·06	29·1	43·6
				$^1/_8$-normal.				
10	1·0110	1·864	1·885	0·384	0·388	0·64	33·8	50·8
30	1·0061	„	1·875	„	0·386	0·59	31·3	47·0
50	0·9987	„	1·858	„	0·383	0·53	28·4	42·6
70	0·9885	„	1·843	„	0·380	0·47	25·4	38·1
90	0·9757	„	1·819	„	0·375	0·42	23·0	34·5

Wenn auch der Komplex in grösserer Konzentration zweifellos vorliegt, so erleidet er jedoch mit fortschreitender Verdünnung und Temperaturerhöhung hydrolytischen Zerfall.

Normalität	Abnahme von $[M]_D^{10}$ bis $[M]_D^{90}$
1	80·5—57·2
$^1/_2$	69·4—49·1
$^1/_4$	59·5—43·6
$^1/_8$	50·8—34·5

Die Hydrolyse lässt sich durch folgende Gleichung darstellen:

$$C_4H_5O_6.BO + 2H_2O \rightleftarrows C_4H_6O_6 + B(OH)_3.$$

Während bei Verdünnung und Temperaturerhöhung die Reaktion vorzüglich von links nach rechts verläuft, ist bei grössern Konzentrationen und Temperaturerniedrigung zweifellos eine Bewegung von rechts nach links überwiegend. Es bildet sich so für jede Konzentration und Temperatur ein Gleichgewicht aus, indem in der Lösung optisch-aktive komplexe Monoborylweinsäure neben freier Weinsäure und unwirksamer Borsäure existiert. Die stark leitende komplexe Borweinsäure, deren Vorhandensein Magnanini[1]) aus seinen Leitfähigkeitsbestimmungen folgern konnte, ist die Monoborylweinsäure.

Ferner spricht die Existenz der Alkalisalze der Monoborylweinsäure $R(BO)C_4H_4O_6$, welche zuerst Hädrich[2]) studiert hat, für die besondere Stabilität dieser Kombination beider Säuren.

Tabelle 7.

1 Weinsäure und 2 Borsäure.

t	d	p_1	c_1	p_2	c_2	α_D	$[\alpha]_D$	$[M]_D$
				$^1/_2$-normal.				
10	1·0552	7·149	7·543	5·879	6·218	4·15	54·9	82·3
20	1·0520	„	7·521	„	6·199	3·98	52·8	79·2
30	1·0483	„	7·495	„	6·178	3·80	50·6	75·9
40	1·0440	„	7·464	„	6·152	3·61	48·2	72·4
50	1·0395	„	7·431	„	6·125	3·43	46·0	69·0
60	1·0339	„	7·393	„	6·094	3·26	44·0	65·9
70	1·0289	„	7·351	„	6·059	3·10	42·0	63·0
80	1·0218	„	7·305	„	6·024	2·94	40·1	60·2
90	1·0154	„	7·259	„	5·983	2·79	38·3	57·5
				$^1/_4$-normal.				
10	1·0302	3·659	3·769	3·009	3·107	1·80	47·6	71·4
20	1·0279	„	3·761	„	3·100	1·72	45·6	68·4
30	1·0248	„	3·750	„	3·091	1·64	43·6	65·4
40	1·0207	„	3·735	„	3·079	1·55	41·4	62·1
50	1·0141	„	3·711	„	3·059	1·46	39·2	58·8
60	1·0088	„	3·691	„	3·043	1·38	37·3	55·9
70	1·0026	„	3·668	„	3·024	1·31	35·6	53·4
80	0·9957	„	3·644	„	3·003	1·25	34·1	51·2
90	0·9887	„	3·618	„	2·982	1·20	33·1	49·6
				$^1/_8$-normal.				
10	1·0139	1·859	1·885	1·532	1·557	0·77	40·7	61·1
30	1·0088	„	1·875	„	1·549	0·71	37·8	56·7
50	0·9990	„	1·856	„	1·534	0·64	34·4	51·5
70	0·9885	„	1·837	„	1·518	0·58	31·5	47·2
90	0·9780	„	1·818	„	1·502	0·53	29·1	43·5

[1]) Diese Zeitschr. **6**, 67 (1890).

[2]) Loc. cit.

Es gelingt nicht mehr, eine normale Säure, die auf eine Molekel zwei Molekeln Borsäure enthält, darzustellen. Schon diese Tatsache spricht wohl gegen das Vorhandensein einer Diborylweinsäure, deren Existenz sich sonst durch stärkere Löslichkeit von Wein- und Borsäure anzeigen müsste. Die Steigerung der Molekulardrehung beträgt noch 12·9° in der $^1/_2$-normalen Lösung. Dass sie überhaupt noch so stark ist, wird wohl darauf hin zu deuten sein, dass durch steigenden Zusatz von Borsäure der hydrolytische Zerfall der Monoborylweinsäure zurückgedrängt wird. Der Zerfall macht sich auch hier stark geltend.

Normalität	Abnahme von $[M]_D^{10}$ bis $[M]_D^{90}$
$^1/_2$	82·3—57·5
$^1/_4$	71·4—49·6
$^1/_8$	61·6—43·5

Tabelle 8.

1 Weinsäure und 3 Borsäure.

t	d	p_1	c_1	p_2	c_2	α_D	$[\alpha]_D$	$[M]_D$
				$^1/_4$-normal.				
10	1·0334	3·648	3·770	4·512	4·662	1·97	52·1	78·1
20	1·0308	„	3·761	„	4·650	1·88	49·8	74·7
30	1·0276	„	3·749	„	4·636	1·79	48·6	71·4
40	1·0236	„	3·734	„	4·617	1·69	45·1	67·7
50	1·0191	„	3·718	„	4·597	1·60	42·9	64·4
60	1·0137	„	3·698	„	4·573	1·51	40·7	61·0
70	1·0077	„	3·676	„	4·546	1·42	38·5	57·8
80	1·0009	„	3·651	„	4·516	1·35	36·8	55·3
90	0·9941	„	3·627	„	4·485	1·28	35·2	52·8
				$^1/_8$-normal.				
10	1·0167	1·854	1·885	2·292	2·330	0·87	46·0	69·0
30	1·0115	„	1·876	„	2·318	0·79	42·0	63·0
50	1·0037	„	1·861	„	2·301	0·70	37·5	56·2
70	0·9931	„	1·841	„	2·276	0·62	33·6	50·3
90	0·9804	„	1·818	„	2·247	0·54	29·6	44·4

Die Steigerung der Molekulardrehung durch eine weitere Molekel Borsäure nimmt hier noch mehr ab. Sie beträgt für die $^1/_4$-Normallösung nur noch 6·7°. Der verzögernde Einfluss der Borsäure erleidet jedoch mit der Temperaturzunahme und Verdünnung eine derartige Schwächung, dass in der $^1/_8$-Normallösung $[M]_D^{90}$ fast denselben Wert erreicht, wie in gleicher Lage bei der vorigen Anordnung.

Auf Grund der vorstehenden Angaben darf man wohl annehmen, dass sich nicht mehr als eine Molekel Borsäure anlagert. Als sicher erwiesen ist nur die Existenz einer Monoborylweinsäure anzusehen. Folgende Gleichgewichte, die mit der Konzentration und Temperatur wechseln, sind massgebend für die Drehung:

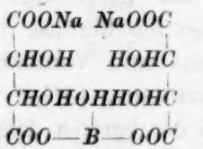
$$C_4H_5O_6 . BO + 2H_2O \rightleftarrows C_4H_6O_6 + H_3BO_3$$
$$C_4H_5O_6 . BO \rightleftarrows H^{\cdot}(C_4H_4O_6 . BO)'.$$

Die Monoborylweinsäure ist bis zu einem gewissen Grade elektrolytisch dissociiert, und dem komplexen Anion entspricht die grosse Steigerung der Drehung. In der Lösung sind neben optisch-unwirksamer Borsäure noch vorhanden: Borweinsäureionen, wenige Weinsäureionen und undissociierte Molekeln der Weinsäure und Monoborylweinsäure. Den undissociierten Molekeln ist optische Aktivität zuzuschreiben. Über den Grad des Zerfalls in die Einzelionen und den Betrag der Hydrolyse lässt sich ein quantitativer Einblick nicht gewinnen. Jedenfalls ist dieser Zerfall mit steigender Temperatur und fallender Konzentration ein sehr weitgehender, wie die Werte für die Molekulardrehung in den betreffenden Konzentrations- und Temperaturgebieten zeigen, welche nur wenig den Wert der Molekulardrehung der freien Weinsäure überschreiten.

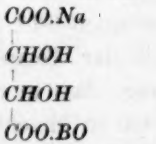
5. Natriumbitartrat und Borsäure.

Wenn Weinsäure tatsächlich befähigt ist, mit Borsäure Komplexe einzugehen, wie wohl aus den vorhergehenden Versuchen anzunehmen ist, so musste sich diese Eigenschaft der Komplexbildung auch deutlich bei den Salzen in der optischen Untersuchung bemerkbar machen. Es muss nämlich infolge der weitgehendern Dissociation des komplexen Salzes eine dementsprechende Steigerung der Molekulardrehung auftreten, ähnlich wie auch die neutralen Tartrate in grösserer Konzentration eine Drehung zeigen, die der vollständig dissociierten Weinsäure ungefähr entspricht. Neben dem Salze $Na.BO.C_4H_4O_6$, welches Hädrich[1]) bereits untersucht hat, schien die Existenz eines Natriumboryldítartrats nicht unwahrscheinlich.

Nimmt man den Ersatz eines Wasserstoffatoms in der Carboxylgruppe und nicht, wie manche Autoren angeben, in der Hydroxylgruppe an, so ergeben sich folgende Formeln:

I. 

Natriumboryldítartrat

II. 

Natriumboryltartrat

Im Vergleich zum Natriumbitartrat ist die spezifische Drehung durch den Borsäurezusatz sehr gestiegen. Die Hydrolyse ist jedenfalls

[1]) Loc. cit.

Tabelle 9.

2 Natriumbitartrat und 1 Borsäure.

t	d	p_1	c_1	p_2	c_2	α_D	$[\alpha]_D$	$[M]_D$
				$^1/_2$-normal.				
10	1·0550	9·033	9·529	1·473	1·554	5·65	59·1	112·3
20	1·0521	„	9·503	„	1·550	5·56	58·3	110·8
30	1·0486	„	9·472	„	1·545	5·47	57·5	109·4
40	1·0447	„	9·436	„	1·539	5·36	56·6	107·6
50	1·0404	„	9·397	„	1·533	5·24	55·6	105·6
60	1·0355	„	9·353	„	1·526	5·11	54·4	103·5
70	1·0300	„	9·304	„	1·517	4·96	53·1	101·0
80	1·0241	„	9·252	„	1·509	4·81	51·8	98·5
90	1·0181	„	9·196	„	1·500	4·66	50·5	96·0
				$^1/_4$-normal.				
10	1·0279	4·634	4·763	0·756	0·777	2·47	51·7	98·2
20	1·0254	„	4·751	„	0·775	2·40	50·3	95·7
30	1·0223	„	4·738	„	0·773	2·33	49·0	93·2
40	1·0187	„	4·721	„	0·770	2·25	47·5	90·3
50	1·0146	„	4·702	„	0·767	2·17	46·0	87·4
60	1·0098	„	4·679	„	0·763	2·09	44·5	84·6
70	1·0044	„	4·654	„	0·759	2·00	42·8	81·4
80	0·9985	„	4·627	„	0·755	1·90	40·9	77·8
90	0·9925	„	4·600	„	0·750	1·80	39·0	74·1
				$^1/_8$-normal.				
10	1·0136	2·350	2·382	0·383	0·389	0·99	41·4	78·8
20	1·0111	„	2·376	„	0·388	0·95	39·9	75·8
30	1·0081	„	2·369	„	0·386	0·91	38·3	72·8
40	1·0046	„	2·361	„	0·385	0·87	36·7	69·8
50	1·0007	„	2·352	„	0·384	0·82	34·8	66·1
60	0·9959	„	2·340	„	0·382	0·77	32·8	62·3
70	0·9906	„	2·328	„	0·380	0·72	30·8	58·6
80	0·9848	„	2·314	„	0·377	0·67	28·9	54·9
90	0·9790	„	2·301	„	0·375	0·62	26·9	51·1

geringer als bei der freien Säure; dies gilt besonders von den konzentriertern Lösungen bei tieferer Temperatur.

Die Molekulardrehung erreicht bei 10° in $^1/_2$-normaler Lösung den Wert von 112·3°, um jedoch mit fortschreitender Verdünnung durch starke Hydrolyse schnell abzusteigen. In der $^1/_8$-Normallösung ist sie bereits auf 78·8°, d. h. um etwa 33 % gefallen. Auch Temperaturerhöhung wirkt stark vermindernd auf die Drehung ein.

Normalität	Abnahme von $[M]_D$
$^1/_2$	112·3—96·0
$^1/_4$	98·2—78·1
$^1/_8$	78·8—51·1

Der ganze Komplex erleidet folgenden Zerfall:

$$(NaC_4H_4O_6)_2B.OH + 2H_2O \rightleftarrows 2NaHC_4H_4O_6 + H_3BO_3.$$

In grösserer Verdünnung liegt dann neben inaktiver Borsäure noch

undissociiertes und dissociiertes Natriumbitartrat vor. Daher kommt die Molekulardrehung in den verdünntern Lösungen bei höherer Temperatur der des sauren Salzes schon ziemlich nahe, wie der Wert für $[M]_D^{90} = 51{\cdot}1^0$ in der $^1/_8$-Normallösung zeigt, der auf eine fast vollständige hydrolytische Spaltung des Komplexes schliessen lässt.

Tabelle 10.

1 Natriumbitartrat und 1 Borsäure.

t	d	p_1	c_1	p_2	c_2	α_D	$[\alpha]_D$	$[M]_D$
				1-normal.				
10	1·1100	17·175	19·064	5·603	6·219	16·11	84·2	160·1
20	1·1065	„	19·004	„	6·199	15·57	81·6	155·2
30	1·1025	„	18·935	„	6·177	14·99	78·9	150·0
40	1·0979	„	18·858	„	6·151	14·43	76·3	145·0
50	1·0931	„	18·773	„	6·124	13·87	73·6	140·0
60	1·0875	„	18·678	„	6·093	13·44	71·5	136·0
70	1·0814	„	18·573	„	6·059	13·01	69·8	132·7
80	1·0748	„	18·459	„	6·021	12·61	68·1	129·4
90	1·0683	„	18·350	„	5·985	12·21	66·3	126·1
				$^1/_2$-normal.				
10	1·0558	9·023	9·527	2·943	3·108	7·25	75·8	144·2
20	1·0532	„	9·504	„	3·100	7·03	73·6	139·9
30	1·0500	„	9·474	„	3·091	6·79	71·4	135·8
40	1·0461	„	9·439	„	3·079	6·53	69·0	131·1
50	1·0417	„	9·400	„	3·066	6·28	66·6	126·3
60	1·0366	„	9·353	„	3·051	6·06	64·6	122·7
70	1·0308	„	9·301	„	3·034	5·83	62·5	118·7
80	1·0243	„	9·243	„	3·015	5·60	60·4	114·8
90	1·0179	„	9·184	„	2·996	5·38	58·4	111·0
				$^1/_4$-normal.				
10	1·0282	4·633	4·763	1·511	1·554	3·20	66·9	127·3
20	1·0257	„	4·751	„	1·550	3·08	64·6	122·8
30	1·0227	„	4·738	„	1·545	2·95	62·1	118·0
40	1·0190	„	4·720	„	1·540	2·81	59·3	112·8
50	1·0148	„	4·701	„	1·434	2·68	56·8	108·0
60	1·0098	„	4·678	„	1·526	2·57	54·7	104·1
70	1·0043	„	4·653	„	1·518	2·47	52·9	100·6
80	0·9982	„	4·624	„	1·508	2·37	51·1	97·1
90	0·9920	„	4·595	„	1·499	2·27	49·2	93·6
				$^1/_8$-normal.				
10	1·0147	2·347	2·381	0·766	0·777	1·35	56·5	107·4
20	1·0125	„	2·376	„	0·775	1·30	54·5	103·7
30	1·0096	„	2·369	„	0·773	1·25	52·6	100·0
40	1·0061	„	2·361	„	0·771	1·20	50·6	96·3
50	1·0020	„	2·352	„	0·767	1·14	48·3	91·8
60	0·9972	„	2·340	„	0·763	1·08	46·0	87·4
70	0·9918	„	2·327	„	0·759	1·02	43·7	83·0
80	0·9856	„	2·313	„	0·755	0·96	41·4	78·6
90	0·9779	„	2·295	„	0·749	0·90	39·1	74·3

Schon aus der Leichtigkeit, mit welcher die beiden ziemlich schwerlöslichen Komponenten sich zu einer Normallösung vereinigen, darf man auf Komplexbildung schliessen. Diese Annahme wird noch durch die starke Erhöhung der Molekularrotation unterstützt. $[M]_D^{10} = 160{\cdot}1$ in der Normallösung. Hädrich[1]), der das Natriumboryltartrat mit steigender Verdünnung untersuchte, erreichte in der $^1/_{32}$-Normallösung bei 25° bereits annähernd die Molekulardrehung des Weinsäureions. Auch in unsern Tabellen lässt sich das starke Absteigen der Drehung mit fallender Konzentration verfolgen. Dies Abfallen geht noch schneller vor sich, wenn man die Lösung gleichzeitig erwärmt. Der Abfall ist in allen vier Konzentrationen annähernd gleichmässig.

Normalität	Abnahme von $[M]_D^{10}$ auf $[M]_D^{90}$
1	160·1—126·1
$^1/_2$	144·2—111·0
$^1/_4$	126·3— 93·6
$^1/_8$	107·4— 74·3

Der Wert, den Hädrich bei 25° erst in $^1/_{32}$-Normallösung erzielte, wird hier schon in der $^1/_8$-Normallösung bei 90° erreicht. Während in konzentrierten Lösungen zweifellos das komplexe Salz $Na.C_4H_4O_6.BO$ vorliegt, welches stark in das optisch unwirksame Kation Na' und das stark rechts drehende Anion $(C_4H_4O_6.BO)'$ dissociiert ist, bewirken Verdünnung und Erhöhung der Temperatur eine Abnahme der Molekulardrehung, indem eine weitgehende Spaltung im Sinne folgender Gleichung erfolgt:

$$NaC_4H_4O_6.BO + 2H_2O \rightleftarrows NaHC_4H_4O_6 + B(OH)_3.$$

Auch die Untersuchung der Leitfähigkeit des Kaliumboryltartrats durch Hädrich lässt die starke Hydrolyse erkennen, welche mit fortschreitender Verdünnung, besonders stark natürlich in den der Polarisation nicht mehr zugänglichen schwachen Konzentrationen eintritt.

Tabelle 11. 1 Natriumbitartrat und 2 Borsäure.

t	d	p_1	c_1	p_2	c_2	α_D	$[\alpha]_D$	$[M]_D$
				$^1/_2$-normal.				
10	1·0672	8·929	9·529	5·825	6·216	8·40	88·0	167·3
20	1·0643	„	9·503	„	6·200	8·06	84·6	160·9
30	1·0600	„	9·472	„	6·179	7·72	81·3	154·6
40	1·0568	„	9·435	„	6·155	7·41	78·4	149·0
50	1·0522	„	9·395	„	6·129	7·15	76·0	144·4
60	1·0470	„	9·348	„	6·099	6·87	73·3	139·4
70	1·0412	„	9·297	„	6·065	6·64	71·3	135·5
80	1·0351	„	9·242	„	6·029	6·40	69·1	131·4
90	1·0283	„	9·181	„	5·989	6·15	66·9	127·1

[1]) Diese Zeitschr. 12, 494 (1893).

t	d	p_1	c_1	p_2	c_2	α_D	$[\alpha]_D$	$[M]_D$
				$^1/_4$-normal.				
10	1·0349	4·604	4·765	3·004	3·109	3·64	76·2	144·9
20	1·0320	„	4·751	„	3·100	3·53	74·3	141·0
30	1·0284	„	4·735	„	3·089	3·42	72·1	137·0
40	1·0247	„	4·718	„	3·078	3·30	69·8	132·7
50	1·0203	„	4·698	„	3·065	3·17	67·3	128·0
60	1·0153	„	4·675	„	3·050	3·02	64·5	122·6
70	1·0093	„	4·647	„	3·032	2·89	62·1	118·0
80	1·0038	„	4·622	„	3·015	2·75	59·4	112·9
90	0·9970	„	4·591	„	2·995	2·62	57·0	108·3
				$^1/_8$-normal.				
10	1·0173	2·341	2·381	1·527	1·554	1·79	75·0	142·6
20	1·0151	„	2·376	„	1·550	1·70	71·4	135·7
30	1·0122	„	2·369	„	1·546	1·60	67·4	128·1
40	1·0087	„	2·361	„	1·541	1·50	63·4	120·5
50	1·0047	„	2·352	„	1·534	1·40	59·4	112·9
60	0·9999	„	2·341	„	1·527	1·31	55·9	106·2
70	0·9945	„	2·328	„	1·519	1·21	51·9	98·6
80	0·9787	„	2·314	„	1·510	1·12	48·3	91·8
90	0·9821	„	2·304	„	1·500	1·03	44·6	84·8

Wie bei der Weinsäure, so ist auch hier die Existenz borsäurereicherer Komplexe nicht sehr wahrscheinlich. Auch lassen sich keine Normallösungen mehr darstellen. Die Zunahme der Molekulardrehung ist dementsprechend geringer geworden. Sie beträgt für die $^1/_2$-normale Lösung nur noch 23·1 gegenüber 32 in dem 1 : 1 Salz. Zwar kann man annehmen, dass, solange eine Zunahme stattfindet, noch Borsäure vielleicht in Form einer lockern Additionsverbindung gebunden wird, wegen der grossen Empfindlichkeit gegen Temperatursteigerung und fortschreitende Verdünnung lässt sich die Steigerung der Drehung ganz gut aber auch dadurch erklären, dass eine weitere Molekel Borsäure die Hydrolyse des Natriummonoboryltartrats nur zurückdrängt, beim Erwärmen und bei fallender Konzentration aber dieser hemmende Einfluss der Borsäure vermindert wird. In der $^1/_8$-Normallösung beträgt $[M]_D^{90}$ schon 84·4°, also nur noch zehn Einheiten mehr als in gleicher Lage des 1 : 1 Salzes.

Tabelle 12. 1 Natriumbitartrat und 5 Borsäure.

t	d	p_1	c_1	p_2	c_2	α_D	$[\alpha]_D$	$[M]_D$
				$^1/_4$-normal.				
40	1·0398	4·547	4·718	7·400	7·694	3·73	79·0	149·8
50	1·0351	„	4·696	„	7·660	3·56	75·5	143·6
60	1·0300	„	4·673	„	7·622	3·41	72·7	138·2
70	1·0242	„	4·647	„	7·582	3·28	70·3	133·7
80	1·0177	„	4·617	„	7·531	3·16	68·2	129·6
90	1·0111	„	4·578	„	7·482	3·04	66·0	125·5

t	d	p_1	c_1	p_2	c_2	α_D	$[\alpha]_D$	$[M]_D$
				$^1/_8$-normal.				
10	1·0258	2·322	2·382	3·787	3·885	1·85	77·4	147·2
20	1·0233	„	2·376	„	3·875	1·79	75·1	142·7
30	1·0203	„	2·369	„	3·864	1·73	72·8	138·3
40	1·0165	„	2·360	„	3·849	1·67	70·4	133·7
50	1·0123	„	2·350	„	3·833	1·61	68·3	129·8
60	1·0074	„	2·339	„	3·815	1·55	66·0	125·5
70	1·0018	„	2·326	„	3·793	1·48	63·4	120·5
80	0·9956	„	2·312	„	3·770	1·42	61·2	116·4
90	0·9894	„	2·296	„	3·747	1·36	59·0	112·2
				$^1/_{16}$-normal.				
10	1·0130	1·170	1·185	1·917	1·941	0·84	70·7	134·2
30	1·0080	„	1·179	„	1·932	0·77	65·1	123·7
50	1·0004	„	1·170	„	1·918	0·70	59·6	113·3
70	0·9902	„	1·159	„	1·898	0·61	52·5	99·7
90	0·9777	„	1·144	„	1·875	0·53	46·2	87·8

Um noch zu zeigen, dass ein weiterer Borsäurezusatz nur die Hydrolyse zurückhält, wurde ein Mol Natriumbitartrat mit fünf Molen Borsäure zusammengebracht. Die Molekulardrehung steigt verhältnismässig nur wenig, um rund 5% in der $^1/_8$-normalen Lösung. Die Temperatursteigerung bewirkt einen rapiden Abfall, so dass in der $^1/_{16}$-Normallösung bei 90° eine Drehung von 87·8° erreicht wird.

Wie aus allen diesen Darlegungen ersichtlich ist, darf man die Existenz eines komplexen Natriumboryltartrats als erwiesen, und die des Natriumborylditartrats als sehr wahrscheinlich annehmen, namentlich in grössern Konzentrationen. Für das Dasein des letztern Salzes spricht auch der Umstand, dass seine Molekulardrehung (112·3°) in der $^1/_2$-Normallösung bedeutend grösser ist, als das arithmetische Mittel (92·6°) aus der Molekulardrehung des 1 : 1 Salzes (144·2°) und des Natriumbitartrats (43°). Jedoch ist es unbeständiger als das 1 : 1 Salz, indem es unter Abspaltung einer Molekel Natriumbitartrat in das 1 : 1 Salz überzugehen und dann noch weiter hydrolytisch gespalten zu werden scheint, wie die stetige Abnahme der Molekulardrehung beweist.

6. Brechweinstein.

Analog dem Natriumboryltartrat ist das Kaliumantimonyltartrat: $K—C_4H_4O_6.SbO + {}^1/_2H_2O$, konstituiert. Wie Hädrich fand, ist seine Molekulardrehung ungefähr unabhängig von der Konzentration. Für $[M]_D^{25}$ gibt er folgende Werte an:

p	$[M]_D^{25}$
4	548°
8	518

v	$[M]_D^{25}$
16	546
32	544
64	544

Hierin bedeutet v die Anzahl Liter, worin ein Mol des Salzes gelöst ist. Nach Krecke[1]) fällt bei einer Konzentration $c = 5\,g$ die spezifische Drehung in dem Intervalle von 0—100° von 147·84 auf 130·36. Um die Verhältnisse bei mehrern Konzentrationen zu prüfen, untersuchten wir drei Lösungen des wasserfreien Salzes.

Tabelle 13.

Kaliumantimonyltartrat (Brechweinstein).

t	d	p	c	α_D	$[\alpha]_D$	$[M]_D$
10	—	—	—	—	—	—
20	1·0532	7·881	8·301	12·23	145·1	469
30	1·0497	„	8·271	12·06	143·4	464
40	1·0456	„	8·241	11·86	131·6	458
50	1·0405	„	8·200	11·65	139·8	452
60	1·0355	„	8·162	11·45	138·0	446
70	1·0300	„	8·118	11·25	136·3	441
80	1·0252	„	8·080	11·04	134·4	435
90	1·0189	„	8·030	10·83	132·7	430
10	1·0280	4·047	4·161	6·20	146·6	474
20	1·0256	„	4·151	6·12	144·8	468
30	1·0226	„	4·139	6·01	142·9	462
40	1·0190	„	4·124	5·91	141·0	456
50	1·0148	„	4·107	5·80	138·9	449
60	1·0099	„	4·087	5·69	137·0	443
70	1·0045	„	4·065	5·59	135·3	437
80	0·9986	„	4·042	5·48	133·4	431
90	0·9920	„	4·015	5·37	131·5	425
10	1·0145	2·051	2·080	3·10	146·6	474
20	1·0121	„	2·075	3·05	144·6	467
30	1·0091	„	2·069	2·99	142·2	459
40	1·0055	„	2·062	2·93	139·8	452
50	1·0014	„	2·054	2·87	137·5	444
60	0·9967	„	2·044	2·81	135·3	437
70	0·9913	„	2·033	2·75	133·1	430
80	0·9856	„	2·021	2·69	131·0	423
90	0·9792	„	2·008	2·63	128·9	416

Wie aus den Messungen hervorgeht, bestätigt sich die Angabe Hädrichs über die Unabhängigkeit der Molekulardrehung von der Konzentration bei gewöhnlicher Temperatur. Mit der Temperaturerhöhung stellt sich jedoch eine merkliche Hydrolyse ein, und zwar scheint der hydrolytische Zerfall in den verdünntern Lösungen etwas stärker zu sein, als in den konzentriertern. Die Abnahme erfolgt in allen drei Reihen

[1]) Arch. Néerl **7**, 113—114 (1872).

fast linear. Mit der Erwärmung tritt also eine merkliche Reaktion ein, die sich durch folgende Gleichung darstellen lässt:

$$K.SbO.C_4H_4O_6 + 2H_2O \rightleftarrows K.HC_4H_4O_6 + Sb(OH)_3.$$

Den Eintritt dieses Zerfalls hat Hädrich[1]) auch durch Messung der Leitfähigkeit wässeriger Lösungen bestimmt. Er fand folgende Zahlen:

v	u
8	70·58
16	79·45
32	87·63
64	94·20
128	101·35
256	109·20
512	118·98
1024	129·42

Es bedeutet hierbei:

v die Anzahl der Liter, worin ein Mol des Salzes gelöst ist;

u die molekulare Leitfähigkeit.

Das Ansteigen der molekularen Leitfähigkeit beruht nun, wie Hädrich ausführt, nicht allein auf elektrolytischer Dissociation, sondern auch auf einer wenn auch geringen Hydrolyse. Denn wie Ostwald[2]) und Walden[3]) fanden, dürfte die Steigerung zwischen den Verdünnungen von 32 und 1024 Litern nicht mehr als 10—13 Einheiten betragen, wenn man den Brechweinstein als Salz der einwertigen tartrantimonigen Säure ansieht, und rund 19—25 Einheiten, wenn man ihn unmittelbar von der zweibasischen Weinsäure ableitet. Die Erhöhung beträgt in Wirklichkeit aber rund 42, was nur durch Hydrolyse zu erklären ist.

Der hydrolytische Zerfall ist beim Boryl- und auch beim Arsenylbrechweinstein viel stärker[4]), wie in gleicher Weise das optische wie elektrische Verhalten zeigt (Hädrich loc. cit.). Die annähernde Konstanz der Drehung mit steigender Verdünnung dürfte auf der Kompensation der in entgegengesetzter Richtung wirkenden Kräfte, der elektrolytischen Dissociation, welche mit steigender Verdünnung die Rechtsdrehung steigert, und der Hydrolyse, welche sie vermindert, beruhen. Beim Antimonyltartrat heben sich demnach diese Wirkungen auf, während bei den analogen Brechweinsteinen mehr saurer Natur die Drehungsverminderung infolge starker Hydrolyse überwiegt.

---

[1]) Diese Zeitschr. **12**, 496 (1893). [2]) Diese Zeitschr. **1**, 74 (1887).

[3]) Diese Zeitschr. **1**, 529 (1887). [4]) Beim Arsenbrechweinstein verläuft die Hydrolyse so langsam, dass man sie polarimetrisch verfolgen kann, wie in einer spätern Mitteilung ausführlich gezeigt werden wird. *H. Gr.*

7. Weinsäure und Pyridin.

Pyridin vereinigt sich mit Säuren, wie Ammoniak, direkt zu Salzen, den Pyridiniumsalzen. Hierbei geht der Stickstoff von der dreiwertigen in die fünfwertige Valenzstufe über. Mit zweibasischen Säuren erhält man zwei Reihen Salze, die sauren und neutralen. Über die Natur dieser Verbindungen, besonders mit Rücksicht auf die Ähnlichkeit der Pyridiniumsalze mit den Alkali- und Ammoniumsalzen[1]), sollten vorliegende Beobachtungen Aufschluss bringen.

Tabelle 14.

1 Weinsäure und 1 Pyridin.

t	d	p_1	c_1	p_2	c_2	α_D	$[\alpha]_D$	$[M]_D$
				1-normal.				
10	1·0804	13·931	15·050	7·346	7·936	4·88	31·9	47·9
20	1·0767	„	15·000	„	7·910	4·85	31·8	47·7
30	1·0725	„	14·941	„	7·879	4·82	31·7	47·6
40	1·0678	„	14·876	„	7·844	4·79	31·7	47·5
50	1·0628	„	14·805	„	7·807	4·76	31·6	47·4
60	1·0571	„	14·726	„	7·765	4·72	31·5	47·3
70	1·0508	„	14·641	„	7·719	4·65	31·3	46·9
80	1·0444	„	14·550	„	7·672	4·57	30·9	46·4
90	1·0373	„	14·450	„	7·610	4·46	30·4	45·6
				$^1/_2$-normal.				
10	1·0407	7·228	7·522	3·811	3·969	2·33	30·5	45·7
20	1·0378	„	7·501	„	3·955	2·31	30·3	45·5
30	1·0343	„	7·475	„	3·942	2·29	30·1	45·2
40	1·0302	„	7·446	„	3·926	2·26	29·9	44·8
50	1·0257	„	7·413	„	3·909	2·24	29·7	44·6
60	1·0205	„	7·375	„	3·889	2·21	29·5	44·2
70	1·0147	„	7·334	„	3·867	2·18	29·2	43·9
80	1·0087	„	7·289	„	3·843	2·14	28·9	43·4
90	1·0019	„	7·241	„	3·818	2·10	28·6	42·8
				$^1/_4$-normal.				
20	1·0184	3·683	3·751	1·942	1·978	1·08	28·3	42·5
40	1·0114	„	3·725	„	1·964	1·11	29·3	44·0
60	1·0020	„	3·690	„	1·946	1·10	29·3	44·0
80	0·9901	„	3·647	„	1·923	1·08	29·1	43·7
				$^1/_8$-normal.				
20	1·0082	1·860	1·875	0·981	0·989	0·53	27·8	41·7
40	1·0018	„	1·864	„	0·983	0·56	29·6	44·3
60	0·9930	„	1·847	„	0·974	0·54	28·8	43·2
80	0·9817	„	1·826	„	0·963	0·51	27·5	41·2

Die Molekulardrehung kommt der der sauren Alkalitartrate gleich. In normaler Lösung beträgt sie 47·0°, fällt dann mit der Verdünnung auf 45·7° in der $^1/_2$-normalen, weiter auf 42·5°, und endlich erreicht

[1]) Chem.-Ztg. 1905. 1083.

$[M]_D^{10}$ in der $^1/_8$-Normallösung den Wert von 41·7°. Der Einfluss der Temperatur ist ebenfalls nicht bedeutend. Die Abnahme in den ersten beiden Lösungen beträgt rund 3°. Von der folgenden Verdünnung an tritt wieder ein Maximum der Drehung ein, und zwar steigt sie in der $^1/_4$-Normallösung bis 40°, bleibt bis 60° konstant, um dann weiter etwas abzunehmen. In der $^1/_8$-Normallösung ist der Umschwung schärfer, und zwar schon bei 40°. Es treten hier also dieselben Verhältnisse auf wie beim Natriumbitartrat, und es sei auf die dort gegebene Erklärung verwiesen.

Hydrolyse scheint auch hier vorhanden zu sein, wenigstens macht sich der intensive Geruch des Pyridins bei höherer Temperatur wieder bemerkbar:

$$C_4H_5O_6.C_5H_6N \rightleftarrows C_4H_6O_6 + C_5H_5N$$
$$2H.(C_5H_5.NH).C_4H_4O_6 \rightleftarrows (C_5H_5NH)_2C_4H_4O_6 + C_4H_6O_6.$$

Tabelle 15.

1 Weinsäure und 2 Pyridin.

t	d	p_1	c_1	p_2	c_2	α_D	$[\alpha]_D$	$[M]_D$
				1-normal.				
10	1·0936	13·770	15·059	14·522	15·881	7·47	48·8	73·2
20	1·0891	„	14·997	„	15·816	7·33	48·1	72·1
30	1·0841	„	14·928	„	15·744	7·19	47·4	71·1
40	1·0787	„	14·854	„	15·665	7·04	46·6	70·0
50	1·0723	„	14·766	„	15·573	6·88	45·8	68·8
60	1·0661	„	14·680	„	15·483	6·70	44·9	67·4
70	1·0594	„	14·589	„	15·386	6·47	43·6	65·5
80	1·0527	„	14·496	„	15·288	6·22	42·2	63·3
90	1·0453	„	14·394	„	15·180	5·95	40·7	61·0
				$^1/_2$-normal.				
10	1·0475	7·184	7·526	7·577	7·937	3·43	44·8	67·3
20	1·0439	„	7·500	„	7·909	3·38	44·4	66·5
30	1·0399	„	7·470	„	7·878	3·33	43·9	65·8
40	1·0356	„	7·440	„	7·846	3·27	43·2	64·9
50	1·0307	„	7·404	„	7·809	3·20	42·5	63·8
60	1·0254	„	7·367	„	7·769	3·12	41·7	62·5
70	1·0197	„	7·326	„	7·726	3·03	40·7	61·1
80	1·0132	„	7·279	„	7·677	2·92	39·5	59·2
90	1·0068	„	7·233	„	7·628	2·80	38·1	57·2
				$^1/_4$-normal.				
10	1·0236	3·673	3·760	3·874	3·965	1·60	41·9	62·8
20	1·0211	„	3·751	„	3·956	1·59	41·7	62·6
30	1·0179	„	3·739	„	3·943	1·58	41·6	62·4
40	1·0141	„	3·725	„	3·928	1·57	41·5	62·2
50	1·0098	„	3·709	„	3·911	1·55	41·1	61·7
60	1·0047	„	3·690	„	3·892	1·52	40·3	60·4
70	1·9989	„	3·669	„	3·869	1·49	39·4	59·1
80	1·9928	„	3·647	„	3·846	1·46	38·6	57·9
90	1·9859	„	3·621	„	3·819	1·42	37·5	56·2

t	d	p_1	c_1	p_2	c_2	α_D	$[\alpha]_D$	$[M]_D$
				$^1/_8$-normal.				
10	1·0122	1·857	1·880	1·959	1·983	0·79	41·3	62·0
20	1·0097	„	1·875	„	1·978	0·78	40·9	61·4
30	1·0067	„	1·870	„	1·972	0·77	40·5	60·7
40	1·0030	„	1·863	„	1·965	0·75	39·6	59·4
50	0·9989	„	1·854	„	1·957	0·73	38·7	58·1
60	0·9940	„	1·846	„	1·947	0·71	37·8	56·8
70	0·9885	„	1·836	„	1·936	0·68	36·4	54·7
80	0·9831	„	1·826	„	1·926	0·66	35·6	53·4
90	0·9764	„	1·814	„	1·913	0·63	34·2	51·2

Hier entsteht das neutrale Pyridiniumtartrat:

$$C_4H_6O_6 + 2\,C_5H_5N = (C_5H_5NH)_2 \,.\, C_4H_6O_6 \,.$$

Mit der Verdünnung fällt die Molekulardrehung erst stärker, späterhin jedoch schwächer. In gleichem Sinne wirkt auch die Temperatur auf die Drehung ein. Die Abnahme der Molekulardrehung veranschaulicht folgende Tabelle.

Normalität	Abnahme von $[M]_D^{10}$ bis $[M]_D^{90}$
1	73·6—61·0
$^1/_2$	67·3—57·2
$^1/_4$	62·8—56·2
$^1/_8$	62·0—51·2

Bei höherer Temperatur verflüchtigt sich auch hier etwas Pyridin, wodurch die ziemlich starke Abnahme der Drehung erklärlich wird.

Ein Maximum der Drehung bei einem bestimmten Verhältnis von Weinsäure, Wasser und Pyridin bei 20° fand Přibram[1]), als er eine konstante Menge Weinsäure mit steigenden Mengen Pyridin und Wasser auf 100 ccm auffüllte, wie aus der folgenden Tabelle hervorgeht:

1·946 g Weinsäure enthalten im ccm: Wasser + Pyridin	In 100 ccm Lösung: Weinsäure g	In 100 ccm Lösung: Pyridin ccm	$\alpha^{20°}$ $l = 2$ dm	$[\alpha]^{20°}$
40 ccm	4·8662	0	+ 1·402°	14·405
30 „ + 10 ccm	„	25	+ 4·466°	45·888
20 „ + 20 „	„	50	+ 4·764°	48·950
18 „ + 22 „	„	55	+ 4·816°	49·484
16 „ + 24 „	„	60	+ 4·707°	48·364
10 „ + 30 „	„	75	+ 4·066°	41·778
0 „ + 40 „	„	100	+ 1·845°	18·957

Natürlich sind die Dissociationsverhältnisse des Pyridiniumtartrats in pyridinhaltigem Wasser anders als in reinem Wasser (die Dissocia-

[1]) Ber. d. d. chem. Ges. **20,** 9 (1887).

tion dürfte erheblich geringer sein), und deswegen beruht das Maximum von Přibam auf ganz andern Verhältnissen, als das beim Pyridiniumbitartrat aufgefundene.

B. Äpfelsäure.

1. Freie Säure.

Die optische Aktivität wurde zuerst von Pasteur[1]) aufgefunden. Die verdünnte wässerige Lösung besitzt eine schwache Linksdrehung. Wie schon Schneider[2]) zeigte, lässt sich durch Erhöhung der Konzentration die Linksdrehung schwächen, bis man einen Punkt der optischen Inaktivität erreicht. Von da an dreht die Säure rechts. Nach Schneider[3]) liegt der Inaktivitätspunkt bei einem Gehalte von 34·24 g in 100 ccm. Schneider stellte für die verschiedenen Konzentrationsgebiete auch Interpolationsformeln auf, während Winther[4]) sowohl für verschiedene Temperaturen zwischen 10 und 60° als für Licht verschiedener Wellenlänge gültige Formeln entwickelte. Die spezifische Drehung der wasserfreien Äpfelsäure ist nach Landolt bei 20° $[\alpha]_D = +5{\cdot}89$.

Auch hier scheint die abnehmende Linksdrehung und nach Überschreitung eines Inaktivitätspunktes die zunehmende Rechtsdrehung bei der Erhöhung der Konzentration mit der Bildung schwach rechtsdrehender Kristallmolekeln zusammenzuhängen, wie ähnliches von der Weinsäure in der Einleitung dargetan ist. Nach den Beobachtungen von Thomsen[5]) zeigt eine Lösung von dem Prozentgehalt $p = 28{\cdot}67$ unterhalb 15° noch Rechtsdrehung, oberhalb 15° aber Linksdrehung. Wir fanden in den zwei normalen Lösungen bei 10° noch eben Rechtsdrehung. Mit Verdünnung und Temperaturerhöhung wurde die Molekulardrehung stärker negativ.

Ein Kurvenbild, in dem wieder die Temperaturen als Abszissen und die spezifischen Drehungen als Ordinaten eingetragen sind, zeigt einen fast ganz regelmässigen parallelen Verlauf der Linien (vgl. Kurventafel III b).

Die Äpfelsäure, die zur Untersuchung diente, war längere Zeit im Vakuum bei gewöhnlicher Temperatur getrocknet worden, da selbst ein Erwärmen auf 80° schon ähnliche Veränderungen hervorbrachte, wie

[1]) Ann. Chim. Phys. (3) **31**, 8.
[2]) Lieb. Ann. **267**, 261.
[3]) Lieb. Ann. **207**, 261; Landolt S. 477.
[4]) Diese Zeitschr. **41**, 161 (1902).
[5]) Ber. d. d. chem. Ges. **15**, 441 (1882).

es Walden[1]) beschrieben. Die Äpfelsäure bildet nämlich besonders leicht Anhydrosäuren von stärkerer Linksdrehung als die Säure $C_4H_6O_5$.

Tabelle 16.

Äpfelsäure.

t	d	p	c	α_D	$[\alpha]_D$	$[M]_D$
			2-normal.			
10	1·1024	24·482	26·985	+ 0·02	+ 0·1	+ 0·1
20	1·0978	„	26·876	— 0·13	— 0·5	— 0·6
30	1·0927	„	26·752	— 0·27	— 1·0	— 1·4
40	1·0880	„	26·636	— 0·42	— 1·6	— 2·1
50	1·0823	„	26·496	— 0·56	— 2·1	— 2·8
60	1·0762	„	26·347	— 0·69	— 2·6	— 3·5
70	1·0698	„	26·189	— 0·79	— 3·0	— 4·0
80	1·0632	„	26·030	— 0·89	— 3·4	— 4·6
90	1·0557	„	25·844	— 0·99	— 3·8	— 5·1
			1-normal.			
10	1·0512	12·827	13·484	— 0·09	— 0·7	— 0·9
20	1·0478	„	13·442	— 0·15	— 1·1	— 1·5
30	1·0440	„	13·391	— 0·22	— 1·6	— 2·2
40	1·0400	„	13·341	— 0·28	— 2·1	— 2·8
50	1·0351	„	13·278	— 0·36	— 2·7	— 3·6
60	1·0295	„	13·206	— 0·43	— 3·2	— 4·4
70	1·0236	„	13·130	— 0·49	— 3·7	— 5·0
80	1·0178	„	13·055	— 0·55	— 4·2	— 5·6
90	1·0109	„	12·967	— 0·60	— 4·6	— 6·2
			$^1/_2$-normal.			
20	1·0233	6·568	6·722	— 0·14	— 2·1	— 2·8
40	1·0162	„	6·675	— 0·21	— 3·1	— 4·2
60	1·0065	„	6·611	— 0·27	— 4·1	— 5·5
80	0·9958	„	6·540	— 0·32	— 4·9	— 6·6
90	0·9889	„	6·495	— 0·34	— 5·4	— 7·2
			$^1/_4$-normal.			
20	1·0107	3·325	3·361	— 0·10	— 3·0	— 4·0
40	1·0038	„	3·338	— 0·14	— 4·2	— 5·6
60	0·9948	„	3·308	— 0·17	— 5·1	— 6·9
80	0·9843	„	3·273	— 0·19	— 5·8	— 7·8
			$^1/_8$-normal.			
20	1·0044	1·673	1·681	— 0·06	— 3·6	— 4·8
50	0·9940	„	1·663	— 0·09	— 5·4	— 7·2
80	0·9772	„	1·635	— 0·11	— 6·7	— 9·0

Ammoniumbimalat.

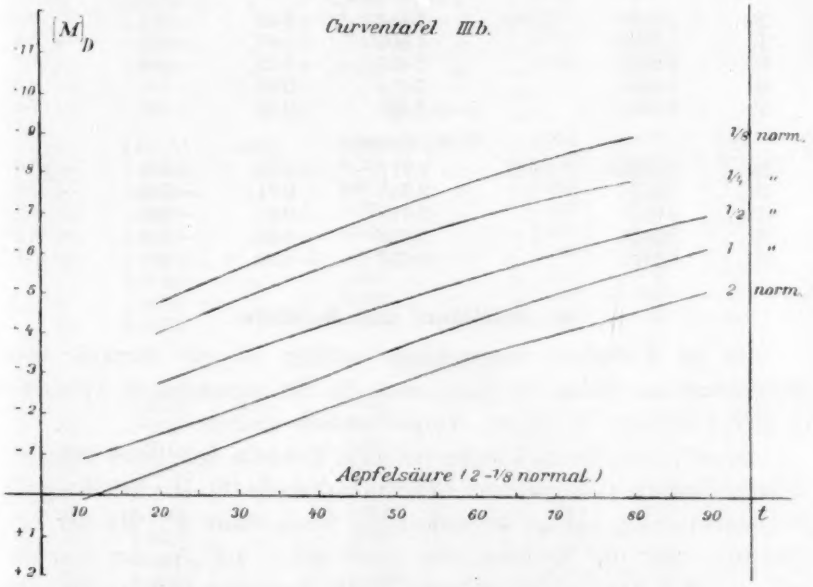
Wie bei der Äpfelsäure durch steigenden Zusatz von Schwefel- oder Essigsäure die Linksdrehung allmählich in Rechtsdrehung übergeht, so zeigt sich bei den Salzen eine ähnliche Erscheinung, indem, wie

[1]) Ber. d. d. chem. Ges. **32**, 2706 (1899).

Thomsèn[1]) fand, nach Zusatz von Alkalien die Linksdrehung abnahm, und bei hinreichend grossen Konzentrationen eine Rechtsdrehung erzielt werden konnte. Das Ammoniumbimalat verhält sich auch insofern analog der Säure, als bei der Verdünnung eine Erhöhung der Drehung eintritt, wenn auch nicht so stark, wie bei der freien Säure. Schneider[2]) stellte aus seinen Versuchen über die spezifische Drehung der Malate in wässeriger Lösung Formeln zur Bestimmung der spezifischen Drehung auf. Ammoniumbimalat zeigt danach folgende Drehung:

$$[\alpha]_D^{20} = -3{\cdot}955 - 0{\cdot}02879\,q\,.$$

q bedeutet den Wassergehalt in 100 ccm Lösung in dem Intervalle von 72—94 %. Die aus dieser Formel berechneten Werte stimmen mit den vorliegenden bei 20° hinlänglich überein.



Der Einfluss der Temperatur wirkt hier jedoch entgegengesetzt wie bei der freien Säure. Mit der Verdünnung scheint er etwas zurückzugehen. Doch lässt sich darin kein scharfer Einblick gewinnen; da schon in $^1/_4$-Normallösung ein Unterschied von 0·01° im Ablesungswinkel eine Änderung der Molekulardrehung um etwa 0·4° bedingt.

Ein Maximum der Drehung bei einer bestimmten Temperatur, wie beim Natriumbitartrat, tritt hier nicht auf.

[1]) Journ. f. prakt. Chem. **35**, 155 [1887].

[2]) Vergl. Landolt, Optisches Drehungsvermögen S. 479.

Tabelle 17.

Ammoniumbimalat.

t	d	p	c	α_D	$[\alpha]_D$	$[M]_D$
			1-normal.			
10	1·0600	14·295	15·153	— 0·99	— 6·5	— 9·9
20	1·0567	„	15·106	— 0·96	— 6·3	— 9·6
30	1·0530	„	15·053	— 0·92	— 6·1	— 9·2
40	1·0486	„	14·990	— 0·87	— 5·8	— 8·8
50	1·0443	„	14·929	— 0·84	— 5·6	— 8·5
60	1·0392	„	14·856	— 0·81	— 5·4	— 8·2
70	1·0337	„	14·777	— 0·78	— 5·2	— 7·9
80	1·0270	„	14·681	— 0·74	— 5·0	— 7·6
90	1·0214	„	14·601	— 0·69	— 4·7	— 7·1
			$^1/_2$-normal.			
20	1·0360	7·349	7·554	— 0·49	— 6·5	— 9·8
40	1·0208	„	7·502	— 0·46	— 6·1	— 9·2
60	1·0117	„	7·435	— 0·43	— 5·8	— 8·7
80	1·0004	„	7·352	— 0·39	— 5·3	— 8·0
90	0·9942	„	7·307	— 0·35	— 4·8	— 7·4
			$^1/_4$-normal.			
20	1·0133	3·727	3·777	— 0·25	— 6·6	— 10·0
40	1·0068	„	3·753	— 0·24	— 6·4	— 9·6
60	0·9977	„	3·719	— 0·22	— 5·9	— 8·9
80	0·9866	„	3·678	— 0·20	— 5·4	— 8·2
90	0·9801	„	3·653	— 0·18	— 4·9	— 7·4

2. Äpfelsäure und Borsäure.

Da die Weinsäure ausgezeichnet befähigt ist, mit Borsäure komplexe Säure zu bilden, so wurde auch die ihr nahestehende Äpfelsäure in dieser Hinsicht in einigen Versuchsreihen studiert.

Zunächst wurde eine Lösung von zwei Molekeln Äpfelsäure und einer Molekel Borsäure polarimetrisch untersucht (Tabelle 18). Die Erhöhung der Molekulardrehung beträgt gegenüber der freien Säure 4°. Mit der Verdünnung sinkt die Drehung von — 4·9 auf — 4·7°, in der $^1/_2$-norm. auf — 4·3° in der $^1/_4$-Normallösung. Beim Erwärmen tritt in allen drei Konzentrationen eine Steigerung der Molekulardrehung ein. Anfangs ist das Ansteigen stärker, lässt aber bei höhern Temperaturen etwas nach. Das Ansteigen der Drehung ist wohl der elektrolytischen Dissociation zuzuschreiben. Auch Hydrolyse scheint vorzuliegen. Sie wächst mit der Erwärmung und bewirkt, dass die Kurve der spezifischen Drehung von der geraden Linie mit steigender Temperatur immer mehr abweicht.

Hierbei tritt der drehungssteigernde Einfluss der Borsäure bei höherer Temperatur in der 1-normalen und $^1/_2$-normalen Lösung stark

zurück, während in der $^1/_4$-normalen Lösung die Beeinflussung wieder stärker ist. Eine Erklärung dieser Verhältnisse ist jetzt noch nicht möglich.

Tabelle 18.

2 Äpfelsäure und 1 Borsäure.

t	d	p_1	c_1	p_2	c_2	α_D	$[\alpha]_D$	$[M]_D$
				1-normal.				
10	1·0619	12·659	13·442	2·928	3·109	— 0·50	— 3·7	— 4·9
20	1·0585	„	13·400	„	3·100	— 0·56	— 4·1	— 5·5
30	1·0546	„	13·350	„	3·088	— 0·63	— 4·7	— 6·2
40	1·0501	„	13·294	„	3·075	— 0·71	— 5·2	— 7·0
50	1·0452	„	13·232	„	3·061	— 0·76	— 5·7	— 7·6
60	1·0398	„	13·162	„	3·045	— 0·79	— 5·9	— 7·9
70	1·0337	„	13·086	„	3·027	— 0·81	— 6·1	— 8·2
80	1·0275	„	13·007	„	3·009	— 0·82	— 6·2	— 8·3
90	1·0208	„	12·923	„	2·989	— 0·83	— 6·3	— 8·5
				$^1/_2$-normal.				
10	1·0312	6·516	6·719	1·507	1·554	— 0·24	— 3·5	— 4·7
20	1·0284	„	6·701	„	1·550	— 0·27	— 4·0	— 5·3
30	1·0250	„	6·678	„	1·545	— 0·30	— 4·4	— 5·9
40	1·0209	„	6·652	„	1·539	— 0·34	— 5·0	— 6·7
50	1·0167	„	6·624	„	1·532	— 0·38	— 5·6	— 7·6
60	1·0116	„	6·591	„	1·525	— 0·41	— 6·1	— 8·2
70	1·0060	„	6·555	„	1·516	— 0·43	— 6·5	— 8·7
80	1·0000	„	6·516	„	1·507	— 0·44	— 6·6	— 8·9
90	1·9933	„	6·472	„	1·497	— 0·45	— 6·8	— 9·2
				$^1/_4$-normal.				
10	1·0156	3·307	3·357	0·765	0·776	— 0·11	— 3·2	— 4·3
20	1·0133	„	3·351	„	0·775	— 0·13	— 3·8	— 5·1
30	1·0104	„	3·341	„	0·773	— 0·16	— 4·7	— 6·3
40	1·0068	„	3·329	„	0·770	— 0·19	— 5·6	— 7·5
50	1·0026	„	3·315	„	0·767	— 0·22	— 6·5	— 8·8
60	0·9981	„	3·300	„	0·763	— 0·25	— 7·5	— 10·0
70	0·9920	„	3·280	„	0·759	— 0·27	— 8·1	— 10·9
80	0·9864	„	3·262	„	0·754	— 0·29	— 8·7	— 11·7
90	0·9795	„	3·239	„	0·749	— 0·31	— 9·4	— 12·6

In der folgenden Anordnung 1 : 1 liegen die Verhältnisse ähnlich. Auch hier lässt das Ansteigen der Molekulardrehung, welches anfänglich ziemlich stark ist, mit höherer Temperatur nach, wie man deutlich an der Normallösung sieht. Die Existenz einer komplexen Monoboryläpfelsäure, analog der Monoborylweinsäure konstituiert, ist wahrscheinlich, wenn auch längst nicht so ausgeprägt. Schon aus der Unmöglichkeit, eine normale Boryläpfelsäure bei gewöhnlicher Temperatur herzustellen, darf man auf die Schwierigkeit einer Komplexbildung schliessen. Erst bei 40° geht das Mol in einem Liter glatt in Lösung.

Tabelle 19.

1 Äpfelsäure und 1 Borsäure.

t	d	p_1	c_1	p_2	c_2	α_D	$[\alpha]_D$	$[M]_D$
				1-normal.				
30	1·0652	12·532	13·340	5·798	6·175	— 0·84	— 6·3	— 8·4
40	1·0605	„	13·290	„	6·148	— 0·93	— 7·0	— 9·4
50	1·0556	„	13·229	„	6·120	— 1·00	— 7·5	— 10·1
60	1·0500	„	13·158	„	6·087	— 1·04	— 7·9	— 10·6
70	1·0441	„	13·085	„	6·053	— 1·04	— 7·9	— 10·6
80	1·0376	„	13·003	„	6·015	— 1·04	— 8·0	— 10·7
90	1·0309	„	12·930	„	5·977	— 1·02	— 7·9	— 10·6
				$^1/_2$-normal.				
10	1·0374	6·477	6·718	2·996	3·108	— 0·19	— 2·8	— 3·8
20	1·0346	„	6·701	„	3·100	— 0·23	— 3·4	— 4·6
30	1·0311	„	6·678	„	3·090	— 0·29	— 4·3	— 5·8
40	1·0272	„	6·653	„	3·078	— 0·32	— 4·8	— 6·4
50	1·0219	„	6·619	„	3·062	— 0·35	— 5·3	— 7·1
60	1·0168	„	6·585	„	3·047	— 0·39	— 5·9	— 7·8
70	1·0110	„	6·549	„	3·030	— 0·41	— 6·2	— 8·4
80	1·0051	„	6·510	„	3·012	— 0·42	— 6·4	— 8·6
90	1·9988	„	6·469	„	2·993	— 0·44	— 6·8	— 9·1
				$^1/_4$-normal.				
10	1·0185	3·297	3·358	1·526	1·554	— 0·08	— 2·4	— 3·2
20	1·0162	„	3·351	„	1·550	— 0·09	— 2·7	— 3·6
30	1·0131	„	3·341	„	1·546	— 0·12	— 3·4	— 4·6
40	1·0095	„	3·329	„	1·540	— 0·13	— 3·9	— 5·3
50	1·0052	„	3·314	„	1·533	— 0·16	— 4·8	— 6·5
60	1·0002	„	3·298	„	1·526	— 0·19	— 5·7	— 7·7
70	0·9946	„	3·275	„	1·519	— 0·22	— 6·7	— 9·0
80	0·9888	„	3·261	„	1·508	— 0·25	— 7·7	— 10·3
90	0·9820	„	3·238	„	1·497	— 0·28	— 8·6	— 11·6

Tabelle 20.

1 Äpfelsäure und 2 Borsäure.

t	d	p_1	c_1	p_2	c_2	α_D	$[\alpha]_D$	$[M]_D$
				$^1/_2$-normal.				
40	1·0369	6·405	6·642	5·927	6·146	— 0·41	— 6·1	— 8·1
60	1·0266	„	6·578	„	6·086	— 0·45	— 6·7	— 8·9
80	1·0151	„	6·503	„	6·016	— 0·48	— 7·3	— 9·7
90	1·0079	„	6·456	„	6·974	— 0·50	— 7·8	— 10·4
				$^1/_4$-normal.				
20	1·0210	3·282	3·352	3·036	3·094	— 0·14	— 4·1	— 5·5
40	1·0144	„	3·329	„	3·080	— 0·20	— 5·9	— 7·9
60	1·0043	„	3·296	„	3·049	— 0·24	— 7·2	— 9·6
80	0·9935	„	3·260	„	3·017	— 0·28	— 8·4	— 11·3

Borsäurereichere komplexe Äpfelsäuren sind aus denselben Gründen, wie schon bei der Weinsäure dargelegt wurde, unwahrscheinlich. Der Einfluss der zweiten Molekel Borsäure ist nicht mehr so gross, als dass man zur Annahme einer komplexen Diboryläpfelsäure berechtigt wäre. Nur der hydrolytische Zerfall wird zurückgedrängt. Dies zeigt sich in dem fast regelmässigen Ansteigen der Molekulardrehung bei der Temperaturerhöhung. Mit der Verdünnung tritt auch hier ein Rückgang der Drehung ein. Erwähnt sei noch, dass die Unregelmässigkeiten in der Rotationsdispersion der Äpfelsäure durch Zusatz von Borsäure nicht verschwinden, während die Anomalien bei der Weinsäure durch Zugabe von Borsäure zum Verschwinden gebracht werden (Nasini und Gennari)[1]), was auch bis zu einem gewissen Grade für die tiefgreifende Hydrolyse der Boryläpfelsäuren spricht.

Tabelle 21.

1 Ammoniumbimalat und 1 Borsäure.

t	d	p_1	c_1	p_2	c_2	α_D	$[\alpha]_D$	$[M]_D$
				1-normal.				
10	1·0769	14·068	15·150	5·753	6·217	— 1·21	— 7·9	— 11·9
20	1·0738	„	15·107	„	6·199	— 1·35	— 8·8	— 13·3
30	1·0701	„	15·055	„	6·178	— 1·50	— 9·8	— 14·8
40	1·0659	„	14·995	„	6·153	— 1·64	— 10·8	— 16·3
50	1·0612	„	14·930	„	6·127	— 1·75	— 11·5	— 17·4
60	1·0551	„	14·858	„	6·007	— 1·79	— 11·9	— 17·9
70	1·0501	„	14·773	„	6·063	— 1·82	— 12·1	— 18·3
80	1·0441	„	14·688	„	6·028	— 1·84	— 12·3	— 18·6
90	1·0373	„	14·599	„	5·994	— 1·84	— 12·4	— 18·7
				$^1/_2$-normal.				
10	1·0395	7·286	7·574	2·990	3·108	— 0·58	— 7·5	— 11·4
20	1·0368	„	7·554	„	3·100	— 0·61	— 7·9	— 12·0
30	1·0335	„	7·530	„	3·090	— 0·64	— 8·4	— 12·6
40	1·0296	„	7·502	„	3·079	— 0·67	— 8·8	— 13·3
50	1·0253	„	7·470	„	3·066	— 0·71	— 9·4	— 14·4
60	1·0203	„	7·434	„	3·051	— 0·73	— 9·7	— 14·6
70	1·0147	„	7·393	„	3·034	— 0·72	— 9·6	— 14·5
80	1·0087	„	7·350	„	3·016	— 0·71	— 9·5	— 14·4
90	1·0021	„	7·301	„	2·996	— 0·69	— 9·3	— 14·0
				$^1/_4$-normal.				
20	1·0178	3·711	3·777	1·523	1·550	— 0·30	— 7·8	— 11·8
40	1·0109	„	3·752	„	1·540	— 0·32	— 8·4	— 12·7
60	1·0019	„	3·718	„	1·526	— 0·28	— 7·3	— 11·1
80	0·9908	„	3·677	„	1·509	— 0·24	— 6·4	— 9·7
90	0·9843	„	3·652	„	1·499	— 0·22	— 5·9	— 9·0

[1]) Diese Zeitschr. **19**, 113 (1896).

Während bei der Monoboryläpfelsäure sich bei gewöhnlicher Temperatur Normallösungen nicht erhalten lassen, gehen hier die beiden Komponenten gut in Lösung. Auch die starke Erhöhung lässt auf die Bildung des komplexen Ammoniumborylmalats schliessen. Mit fortschreitender Verdünnung ist ein geringer Rückgang in der Drehung zu verzeichnen. $[M]_D^{20}$ fällt von $-13{\cdot}3$ in der normalen auf $-12{\cdot}0$ in der $^1/_2$-normalen und auf $-11{\cdot}8°$ in der $^1/_4$-normalen Lösung. Die Temperaturerhöhung bewirkt in der Normallösung zunächst ein ziemlich starkes Ansteigen, welches jedoch anhaltend schwächer wird und von 80 auf 90° annähernd gleich Null ist. In der folgenden Verdünnung liegt ein Maximum der Drehung bei 60°. In der $^1/_4$-Normallösung ist das Maximum schon auf 40° zurückgegangen. Die Ursache dieser Erscheinung ist eine ähnliche, wie beim Natriumbitartrat. Während bei diesem wahrscheinlich durch die Spaltung des sauren Salzes in neutrales Salz und freie Säure die Drehung herabgedrückt wird, wirkt beim Ammoniumborylmalat die hydrolytische Spaltung vermindernd auf die Drehung ein[1]). In unserm Falle laufen beide Faktoren, die elektrolytische und hydrolytische Dissociation, von Anfang an nebeneinander her.

In der normalen Lösung ist der Einfluss der Hydrolyse bei höherer Temperatur noch gering. Die Molekulardrehung bleibt also nahezu konstant. In den weitern Verdünnungen überwiegt die Hydrolyse natürlich um so mehr, je verdünnter die Lösung ist. Unter dem vorherrschenden Einfluss der Hydrolyse weicht denn auch in der $^1/_4$-Normallösung die Molekulardrehung bei 90° ($[M]_D^{90} = 9{\cdot}0°$) nur noch wenig von der des Ammoniumbimalats ab ($[M]_D^{90} = 7{\cdot}4°$). Es liegen folgende Gleichgewichte vor:

$$NH_4 - C_4H_4O_5 . BO \rightleftarrows NH_4^{\cdot} . (C_4H_4O_5 . BO)'$$

$$NH_4 - C_4H_4O_5 . BO + 2H_2O \rightleftarrows NH_4 . HC_4H_4O_5 + H_3BO_3 .$$

3. Äpfelsäure und Pyridin.

Wie schon bei der Weinsäure erwähnt wurde, ist Pyridin imstande, durch einfache Anlagerung mit Säuren, Salze zu bilden, die sogenannten Pyridiniumsalze, welche analog den Ammoniumsalzen aufzufassen sind.

Durch Zusammentritt je einer Molekel Äpfelsäure und Pyridin entsteht das saure Pyridiniummalat.

Die Molekulardrehung entspricht etwa der der sauren Malate. Mit der Verdünnung nimmt die Drehung ab, wenn auch wenig, im Gegensatz zum Ammoniumbimalat. Temperaturerhöhung wirkt stark vermin-

[1]) Vgl. auch Grossmann und Pötter, Ber. d. d. chem. Ges. **38**, 3885 (1905).

Tabelle 22.

1 Äpfelsäure und 1 Pyridin.

t	d	p_1	c_1	p_2	c_2	α_D	$[\alpha]_D$	$[M]_D$
				1-normal.				
10	1·0651	12·623	13·446	7·451	7·937	— 0·99	— 7·2	— 9·7
20	1·0615	„	13·399	„	7·909	— 0·94	— 6·9	— 9·3
30	1·0573	„	13·346	„	7·878	— 0·89	— 6·6	— 8·8
40	1·0525	„	13·286	„	7·842	— 0·84	— 6·2	— 8·3
50	1·0473	„	13·227	„	7·804	— 0·79	— 5·9	— 7·9
60	1·0415	„	13·147	„	7·760	— 0·74	— 5·5	— 7·4
70	1·0351	„	13·066	„	7·713	— 0·68	— 5·1	— 6·9
80	1·0285	„	12·983	„	7·664	— 0·59	— 4·5	— 6·0
90	1·0218	„	12·896	„	7·612	— 0·49	— 3·7	— 5·0
				$^1/_2$-normal.				
10	1·0324	6·508	6·719	3·841	3·966	— 0·42	— 6·2	— 8·3
20	1·0279	„	6·701	„	3·955	— 0·41	— 6·0	— 8·1
30	1·0263	„	6·679	„	3·942	— 0·40	— 5·9	— 7·9
40	1·0223	„	6·653	„	3·927	— 0·38	— 5·6	— 7·5
50	1·0178	„	6·624	„	3·910	— 0·36	— 5·4	— 7·2
60	1·0126	„	6·590	„	3·890	— 0·34	— 5·1	— 6·8
70	1·0065	„	6·550	„	3·866	— 0·30	— 4·5	— 6·0
80	1·0005	„	6·511	„	3·843	— 0·24	— 3·6	— 4·9
90	0·9935	„	6·466	„	3·817	— 0·18	— 2·7	— 3·7
				$^1/_4$-normal.				
10	1·0166	3·304	3·359	1·950	1·983	— 0·20	— 5·9	— 7·9
20	1·0141	„	3·350	„	1·978	— 0·19	— 5·6	— 7·5
30	1·0109	„	3·340	„	1·972	— 0·17	— 5·0	— 6·7
40	1·0071	„	3·328	„	1·964	— 0·15	— 4·4	— 5·9
50	1·0029	„	3·313	„	1·956	— 0·13	— 3·9	— 5·2
60	0·9979	„	3·298	„	1·946	— 0·11	— 3·3	— 4·4
70	0·9924	„	3·279	„	1·935	— 0·09	— 2·7	— 3·6
80	0·9865	„	3·259	„	1·924	— 0·06	— 1·8	— 2·4
90	0·9798	„	3·237	„	1·911	— 0·03	— 0·9	— 1·2

dernd auf die Drehung ein. Der Grad der Schwächung wächst in allen drei Konzentrationen mit der Temperatur. In der $^1/_4$-Normallösung beträgt $[M]_D^{90}$ nur noch — 1·2, liegt also schon nahe dem Inaktivitätspunkte.

Durch Vereinigung einer Molekel Äpfelsäure mit zwei Molekeln Pyridin erhält man das neutrale Pyridiniummalat.

Fortschreitende Verdünnung bewirkt auch hier einen allmählichen Abfall der Drehung. In demselben Sinne macht sich auch der Einfluss der Temperatur geltend. Hierdurch unterscheidet sich das Pyridiniummalat in charakteristischer Weise von den andern neutralen Salzen der Äpfelsäure, die, wie Thomsen nachwies, beim Erwärmen eine Steigerung der Drehung zeigen. Auch hier steigt der Abfall mit der Temperatur.

Tabelle 23.

1 Äpfelsäure und 2 Pyridin.

t	d	p_1	c_2	p_2	c_2	α_D	$[\alpha]_D$	$[M]_D$
				1-normal.				
10	1·0754	12·510	13·453	14·769	15·882	— 1·24	— 9·1	— 12·2
20	1·0709	„	13·397	„	15·815	— 1·21	— 8·9	— 11·9
30	1·0658	„	13·333	„	15·740	— 1·18	— 8·7	— 11·7
40	1·0601	„	13·262	„	15·657	— 1·14	— 8·5	— 11·3
50	1·0542	„	13·188	„	15·569	— 1·08	— 8·1	— 10·8
60	1·0475	„	13·104	„	15·470	— 0·99	— 7·4	— 10·0
70	1·0402	„	13·013	„	15·363	— 0·88	— 6·7	— 8·9
80	1·0328	„	12·921	„	15·264	— 0·78	— 5·9	— 8·0
90	1·0249	„	12·821	„	15·136	— 0·67	— 5·1	— 6·9
				$^1/_2$-normal.				
10	1·0392	6·619	6·722	7·636	7·935	— 0·58	— 8·5	— 11·4
20	1·0358	„	6·700	„	7·909	— 0·56	— 8·2	— 11·0
30	1·0218	„	6·674	„	7·879	— 0·55	— 8·1	— 10·9
40	1·0273	„	6·645	„	7·844	— 0·53	— 7·8	— 10·5
50	1·0323	„	6·613	„	7·807	— 0·51	— 7·6	— 10·2
60	1·0167	„	6·576	„	7·764	— 0·49	— 7·3	— 9·8
70	1·0105	„	6·536	„	7·716	— 0·46	— 6·9	— 9·3
80	1·0041	„	6·495	„	7·667	— 0·41	— 6·2	— 8·3
90	0·9969	„	6·448	„	7·612	— 0·35	— 5·3	— 7·2
				$^1/_4$-normal.				
20	1·0167	3·295	3·350	3·890	3·955	— 0·26	— 7·6	— 10·2
40	1·0093	„	3·326	„	3·927	— 0·24	— 7·1	— 9·5
60	0·9997	„	3·294	„	3·889	— 0·21	— 6·3	— 8·4
80	0·9880	„	3·256	„	3·843	— 0·16	— 4·8	— 6·5
90	0·9811	„	3·233	„	3·817	— 0·12	— 4·0	— 5·3

Steigert man bei konstantem Gehalt an Äpfelsäure den Prozentgehalt des Pyridins, so tritt Vermehrung der Linksdrehung ein. In reinem Pyridin gelöst, zeigen 5 g Äpfelsäure in 100 ccm Pyridin gelöst bei 18° nach Walden[1]) eine Linksdrehung $[\alpha]_D^{18} = -38{\cdot}0°$.

Zusammenfassung der Resultate.

1. Im Gegensatz zu Krecke wurde gezeigt, dass die Kurven der spezifischen Drehung der Weinsäure zwischen 10—90° in allen behandelten Konzentrationen einen annähernd parallelen und geradlinigen Verlauf nehmen.

2. Die freie Weinsäure vereinigt sich mit Borsäure zu der komplexen Monoborylweinsäure, die durch Temperaturerhöhung und Verdünnung hydrolytische Spaltung erleidet. Natriumboryltartrat $Na.BO.C_4H_4O_6$ verhält sich ähnlich. Die Existenz eines Natriumborylditartrats

[1]) Ber. d. d. chem. Ges. **32**, 2859 (1899).

ist höchst wahrscheinlich; unwahrscheinlich dagegen ist die Existenz borsäurereicherer Komplexverbindungen.

3. Es existiert ein saures und neutrales Pyridiniumtartrat. Das saure Salz zeigt ebenso wie das Natriumbitartrat das Auftreten eines Maximalpunktes wenigstens in hinlänglich verdünnten Lösungen. Die Molekulardrehungen des sauren und neutralen Pyridiniumtartrats entsprechen denen der sauren und neutralen Alkalitartrate.

4. Der Brechweinstein erleidet beim Erwärmen merkliche Hydrolyse.

5. Äpfelsäure zeigt wie Weinsäure in allen Konzentrationen einen regelmässigen Verlauf der Kurven der spezifischen Drehung.

6. Die Komplexbildung der Äpfelsäure und des Ammoniumbimalats mit Borsäure ist nicht sehr ausgeprägt, und die Hydrolyse tritt leicht ein. Das Ammoniummonoborylmalat zeigt ein Maximum der Drehung mit der Temperatur.

7. Mit Pyridin bilden sich die sauren und neutralen Malate, welche eine fortgesetzte Abnahme der Drehung beim Erwärmen der wässerigen Lösung zeigen.

Vorliegende Arbeit wurde im chemischen Institut der Universität Münster i. W. ausgeführt. Dem Leiter desselben, Herrn Geh. Rat Salkowski, sowie Herrn Prof. Heydweiller, der uns seinen ausgezeichneten Landolt-Lippichschen Polarisationsapparat zur Verfügung stellte, sei für das freundliche Interesse, welches sie an vorliegender Arbeit genommen haben, unser verbindlichster Dank ausgesprochen.

Richelsdorferhütte,
August 1905.

Bemerkung zu einer Veröffentlichung der Herren Th. W. Richards, L. J. Henderson und G. S. Forbes über die Elimination von thermometrischer Nachwirkung usw. in der Kalorimetrie.

Von

W. Jaeger und **H. von Steinwehr.**

(Mitteilung aus der Physikalisch-Technischen Reichsanstalt.)

Unter „thermometrischer Nachwirkung" ist hier das Zurückbleiben des Thermometers hinter der Temperatur des Bades, in dem es sich befindet, zu verstehen; gewöhnlich legt man allerdings diesem Ausdruck einen andern Begriff bei.

In der obenstehenden Mitteilung[1]) ist nun ausgesprochen, dass man das Nichtvermögen des Thermometers, der wirklichen Temperatur nachzukommen, bisher nicht genügend beachtet zu haben scheine, während dieser Umstand doch notwendig in höherm oder geringerm Grade in alle Versuchsergebnisse eingehe, für die die Temperatur an einem beweglichen Faden abgelesen werde. Deshalb seien nahezu alle kalorimetrischen Ergebnisse, die jemals veröffentlicht wurden, und bei denen beträchtliche Abkühlungs- oder Erwärmungsgeschwindigkeiten eingeschlossen sind, inkorrekt berechnet worden.

Die Verfasser geben zur Vermeidung dieser Fehlerquelle zwei neue Methoden an; bei der ersten wird die Trägheit der Thermometer durch eine Korrektion berücksichtigt, bei der zweiten wird nach dem Vorschlag von Richards und Lamb der äussere Mantel des Kalorimeters in gleicher Weise erwärmt wie das innere Kalorimeter, so dass am Anfang und Ende des Versuchs die Temperatur praktisch konstant ist, und somit das Thermometer die wahre Temperatur anzeigt.

Dem gegenüber möchten wir bemerken, dass wir die Trägheit des Thermometers als Fehlerquelle bereits früher eingehend diskutiert und

[1]) Diese Zeitschr. **52**, 551 (1905).

das von den Verfassern als erste Methode bezeichnete Korrektionsverfahren besprochen haben. Ferner haben wir gezeigt, wie diese Fehlerquelle neben andern, die dem Quecksilberthermometer anhaften, durch Anwendung eines geeignet gestalteten Platinthermometers vermieden wird[1]). Während in der ersten dieser Mitteilungen, welche im Anschluss an die von uns ausgeführte elektrische Eichung des von den Herren Fischer und Wrede benutzten Kalorimeters[2]) veröffentlicht wurden, die Trägheit des Thermometers auf Seite 57 nur kurz als Fehlerquelle erwähnt ist, finden sich in der zweiten derselben auf Seite 356 die zur Berechnung dieser Korrektion nötigen Formeln und Erörterungen. Diese Mitteilungen, in der auch die übrigen, beim Kalorimeter in Betracht kommenden Fehlerquellen besprochen sind, dürften den Verfassern der obigen Abhandlung entgangen sein.

Im weitern Verfolg unserer bisherigen Mitteilungen ist, wie wir noch erwähnen möchten, von uns ein kalorimetrischer Beitrag vor einiger Zeit in dieser Zeitschrift veröffentlicht worden, in dem auch ähnliche Fragen erörtert werden (Bd. 53, S. 153).

Wir haben früher (l. c. Seite 356) gezeigt, dass unter Voraussetzung der Gültigkeit des Newtonschen Abkühlungsgesetzes die Korrektion, welche wegen der Trägheit des Thermometers an der beobachteten Temperaturerhöhung des Kalorimeters anzubringen ist, abhängt von dem Verhältnis der Abkühlungskonstante a des ganzen Kalorimeters zu derjenigen b des Thermometers. Bezeichnet U' die am Thermometer beobachtete Temperaturdifferenz, U diejenige, welche man beobachtet haben würde, wenn das Thermometer keine Trägheit besässe, so ist die prozentische Korrektion zu berechnen aus:

$$\frac{U'-U}{U} = \frac{a}{b}. \tag{1}$$

Die Abkühlungskonstante a des Kalorimeters ergibt sich aus den Temperaturgängen v und v'[3]) der Anfangs- und Endperioden zu:

$$a = \frac{v-v'}{U'}, \tag{2}$$

[1]) W. Jaeger und H. v. Steinwehr, Bestimmung des Wasserwertes eines Berthelotschen Kalorimeters in elektrischen Einheiten: Verhandl. der deutschen Physik. Gesellsch. **5**, 50 (1903). — Erhöhung der kalorimetrischen Messgenauigkeit durch Anwendung von Platinthermometern: ebendas. **5**, 353 (1903).

[2]) Über die Verbrennungswärme organischer Verbindungen: Berliner Akadem. Berichte 1904, 687.

[3]) v und v' entsprechen den Grössen du/dt und du'/dt in den frühern Mitteilungen, wobei u die Temperatur, t die Zeit bedeutet.

während b aus der Abkühlungsgeschwindigkeit des Thermometers ermittelt wird, wenn dieses nach vorheriger Erwärmung in ein Bad von konstanter Temperatur gebracht wird, wobei die Verhältnisse bezüglich des Rührens so gewählt werden müssen, wie bei den kalorimetrischen Messungen selbst[1]). Bedeutet u_0 die konstante Temperatur des Wasserbades, u_1 und u_2 zwei den Zeiten t_1 und t_2 zugeordnete beobachtete Temperaturen des Thermometers, so berechnet sich die Abkühlungskonstante b desselben aus:

$$\frac{u_2 - u_0}{u_1 - u_0} = e^{-b(t_2 - t_1)}, \tag{3}$$

zu welchem Zweck die beobachtete Abkühlungskurve am bequemsten graphisch aufgetragen wird.

Die Grösse, um welche nun die Temperatur u' des Thermometers hinter derjenigen u des Kalorimeters bei einem bestimmten Temperaturgang zurückbleibt, ist proportional der Geschwindigkeit v desselben:

$$u' - u = \frac{v}{b}. \tag{4}$$

Diese Gleichung drückt direkt das Newtonsche Abkühlungsgesetz aus; anstatt aber für die Temperaturgänge von Anfang und Ende des Versuchs diese Korrektion anzubringen, benutzt man zweckmässiger die Gleichung (1), welche die Gesamtkorrektion ergibt. Die Korrektion nach (4) ist um so kleiner, je geringer die Geschwindigkeit, und je grösser die Abkühlungkonstante b ist.

Für zwei Quecksilberthermometer haben wir $b = 4{\cdot}4$, bzw. 11 gemessen, bezogen auf die Minute als Zeiteinheit (entsprechend einer Abkühlungszeit auf die Hälfte der Temperaturdifferenz $= 3{\cdot}5''$, bzw. $9''$).

Aus den Angaben der Herren Richards usw., Seite 565, lassen sich nun die Grössen a und b nach Gleichung (2) und (3) annähernd berechnen; allerdings sind sie nicht konstant, wie es eigentlich der Fall sein müsste, sondern a schwankt (auf die Minute berechnet) etwa zwischen 0·005 und 0·009, b zwischen 2 und 4; die prozentische Korrektion nach Gleichung (1) also zwischen 1—2 Promille. Das betreffende Thermometer besitzt eine relativ grosse Trägheit (kleine Abkühlungskonstante b), während anderseits die Abkühlungskonstante des Kalorimeters auch relativ gross ist, so dass bei diesen Versuchen besonders

[1]) Über die Bestimmung dieser Konstante vergl. auch M. Thiesen, Vergleichungen von Quecksilberthermometern: Metron. Beitr. (Normal-Eichungskommission) Nr. 3, S. 13 (1881) und J. Hartmann, Über einen Satz der Thermometrie: Zeitschr. f. Instrumentenkunde **17**, 14 (1897).

ungünstige Verhältnisse obwalten. Bei dem von uns untersuchten Berthelotschen Kalorimeter haben wir $a = 0{\cdot}002$ gemessen, so dass selbst ein Thermometer mit so grosser Trägheit, wie das oben angewandte, nur 1 Promille Fehler gebracht hätte.

Die Herren Richards usw. berechnen die an den Messungen wegen der Trägheit des Thermometers anzubringenden Korrektionen für die Anfangs- und Endtemperatur in jedem Fall besonders in graphischer Weise, indem sie Tangenten an die für das Thermometer beobachtete Abkühlungskurve legen. Dies Verfahren ist besonders am untern Ende der Kurve ungenau, infolgedessen sind auch die an den Temperaturdifferenzen angebrachten Korrektionen (Seite 566) nicht, wie es hier sein müsste, gleich gross, sondern schwanken vom Einfachen auf das Doppelte.

Bei der mit dem Quecksilberthermometer erreichbaren Genauigkeit spielt aber diese Korrektion im allgemeinen gegenüber den andern Fehlern keine erhebliche Rolle, zumal wenn man ein Kalorimeter mit kleinerer Abkühlungskonstante benutzt. Bei den Messungen von Fischer und Wrede kann, wie Herr Richards richtig vermutet, dieser Fehler tatsächlich aus den oben angegebenen Gründen vernachlässigt werden; allerdings ist die Kleinheit der Temperaturgänge allein nicht massgebend, da diese auch mit der Grösse der Temperaturerhöhung U des Kalorimeters veränderlich sind, sondern eben nur das Verhältnis der Grössen a/b. Die durch die Trägheit des Thermometers bei den Versuchen von Fischer und Wrede bedingte Korrektion würde nur etwa 0·2 Promille betragen haben und war deshalb ganz zu vernachlässigen.

Es ist nämlich, worauf wir auch bereits loc. cit. Seite 57 hingewiesen haben, zu beachten, dass dem Quecksilberthermometer noch sonstige grosse Mängel anhaften, welche die Genauigkeit der kalorimetrischen Messungen wesentlich beeinträchtigen. In erster Linie kommt dies von den unregelmässigen Änderungen des Kalibers, die auch bei sorgfältigster Untersuchung des Thermometers eine Genauigkeit von 1 Promille bei etwa 2° Temperaturdifferenz sehr fraglich erscheinen lassen. Dazu kommen noch die durch die herausragenden Fäden verursachten Fehler.

Aus diesen Gründen würde durch die Trägheit des Thermometers nur unter sehr ungünstigen Verhältnissen ein Fehler entstehen, der im Hinblick auf die sonstigen Fehler der Quecksilberthermometer noch in Betracht zu ziehen sein dürfte, so dass von einer Fälschung der bis jetzt vorliegenden kalorimetrischen Messungen infolge dieser Fehlerquelle wohl kaum die Rede sein kann.

Wir haben zur Vermeidung aller dieser Fehler Platinthermometer vorgeschlagen, verwenden aber nicht mehr die in der Mitteilung loc. cit. angegebene Konstruktion, bei der die dünnen Drähte in Glasröhrchen eingeschlossen sind, sondern isolierte, in feine Metallröhrchen eingeschlossene Drähte (vgl. Referat, Zeitschr. f. Instrk. 24, 29. 1904).

Infolge der grössern, mit Platinthermometern erreichbaren Genauigkeit ist man imstande, mit kleinerer Temperaturerhöhung, also auch mit kleinern Temperaturdifferenzen zwischen dem Kalorimeter und der Umgebung zu arbeiten, so dass die Gültigkeit des Newtonschen Abkühlungsgesetzes, die für grosse Temperaturintervalle angezweifelt werden kann, nicht mehr fraglich erscheinen dürfte.

Über Messungen, die mit Platinthermometern unter Verwendung relativ grosser Wassermassen im Kalorimeter und kleiner Temperaturerhöhung ($1—1^1/_2{}^0$) angestellt wurden, soll später berichtet werden.

Zur Kenntnis der elektrolytischen Reduktion des Succinimids.

Von

Julius Tafel und **Bruno Emmert.**

(Mit 8 Figuren im Text.)

Die Untersuchungen von Tafel und Naumann über die Beziehungen zwischen Kathodenpotential und elektrolytischer Reduktionswirkung[1]) sind fast ausschliesslich an Kaffeïn ausgeführt worden und haben bei ihm verhältnismässig einfache Gesetzmässigkeiten erkennen lassen, insbesondere haben sie gezeigt, dass der direkte Einfluss des Kathodenmaterials auf den Reduktionsverlauf bei Kaffeïn völlig zurücktritt, gegenüber dem indirekten, welcher mittelbar durch die Beeinflussung der Wasserstoffentwicklung statthat.

Einige vorläufige Versuche mit Succinimid liessen vermuten, dass dasselbe gerade im letztern Punkte und speziell Bleikathoden gegenüber eine Art Gegenstück zum Kaffeïn bilde. Wir haben daher das Verhalten des Imids an Bleikathoden einer etwas eingehendern Untersuchung unterzogen und dabei die gleichen Methoden und Versuchsanordnungen wie beim Kaffeïn benutzt.

Die Reduktion des Succinimids geschieht in verdünnter Schwefelsäure fast ausschliesslich nach der Gleichung:

$$C_4H_5O_2N + 4H^{\cdot} = C_4H_7ON + H_2O$$

unter Bildung von Pyrrolidon[2]) und unter gewöhnlichen Bedingungen geht nur ein verschwindend kleiner Teil unter Aufnahme von acht Wasserstoffatomen und Bildung von zwei Molekülen Wasser in Pyrrolidin über.

Dass das Succinimid gleich dem Kaffeïn in verdünnter Schwefelsäure nur an Metallen mit der höchsten Überspannung: Quecksilber, Blei und Kadmium reduziert werden kann, ist schon mitgeteilt worden[3]), ebenso, dass die Reduktion an einer rauhen Bleikathode nicht vor sich geht, solange sich diese im „Depressionszustand" befindet,

[1]) Diese Zeitschr. **50**, 713 (1905).

[2]) Ber. d. d. chem. Ges. **33**, 2224 (1900).

[3]) Tafel und Naumann, loc. cit. 733.

also ein abnorm niederes Kathodenpotential bei der Elektrolyse reiner verdünnter Schwefelsäure (im folgenden abgekürzt zu „Säurepotential") aufweist[1]).

So sind also auch beim Succinimid mit Sicherheit Beziehungen zwischen Säurepotential und Reduktionswirkung nachgewiesen, aber sie werden, wenn Bleikathoden in Betracht kommen, stark verschoben, dadurch, dass das Blei eine spezifisch begünstigende Wirkung auf die Succinimidreduktion hat, welche an Bleischwamm ganz besonders stark zur Erscheinung kommt.

Daher wird das Succinimid ceteris paribus an Bleikathoden besser reduziert, als an Quecksilberelektroden[2]) und an präparierten Bleielektroden weit besser als an glatten.

Ausserdem steigert sich die Succinimid reduzierende Kraft[3]) einer Bleikathode, wenigstens in konzentriertern Säuren im Laufe der Elektrolyse stark, weil die genannte Wirkung des Bleischwamms bis zu einer gewissen Grenze mit seiner Menge wächst, und weil während der Elektrolyse eine Selbstpräparierung der Bleikathode stattfindet.

Dem gleichen Umstand mag es zuzuschreiben sein, dass die reduzierende Kraft einer Bleikathode dem Succinimid gegenüber mit der Konzentration der Säure bis zur 65 %igen Säure stark wächst, um erst von da ab wieder zu fallen.

An Kaffeïn haben wir früher solche Versuche nur entweder mit 50 %iger oder mit 2-norm. Säure angestellt. Neuerdings haben wir die Versuche mit andern Konzentrationen nachgeholt und gefunden, dass von 10 zu 30 %iger Säure der Nutzeffekt der Kaffeïnreduktion innerhalb der Versuchsfehlergrenzen gleich bleibt, dann aber sinkt. Auffallend ist, dass sowohl beim Ansteigen des Nutzeffekts (Succinimid) als beim Abfallen desselben (Kaffeïn) mit der Säurekonzentration der grösste Sprung zwischen 30 und 35 %iger Säure liegt.

Am besten verläuft die Reduktion des Succinimids an einer mit lockerem Bleischwamm bedeckten Bleielektrode, selbst wenn das Säurepotential einer solchen wesentlich tiefer liegt, als das einer

---

[1]) Loc. cit. 740.

[2]) Loc. cit. 716.

[3]) Der Ausdruck „reduzierende Kraft" oder „Reduzierkraft" einer Kathode scheint mir sich besser dem Sprachgebrauch anzupassen, als „Reduktionsenergie" einer Kathode. Ich denke dabei an Leuchtkraft, Heizkraft und dergl. Als Mass für die reduzierende Kraft ist der Nutzeffekt der Reduktion oder schärfer der Quotient $\frac{\text{Nutzeffekt}}{\text{Substanzkonzentration}}$ anzusehen. *Tafel.*

glatten Bleielektrode. Ja sogar die reduzierende Kraft einer mit Bleischwamm bedeckten Zinnelektrode fanden wir noch grösser als die einer blanken Bleielektrode, trotzdem das Säurepotential derselben für 0·1 A./qcm nur 1·670 Volt betrug.

Hier ist also der Fall realisiert, welcher am Schlusse[1]) der Einleitung zu der mehrfach zitierten Abhandlung von Tafel und Naumann als möglich bezeichnet wurde. Es liegt Kathodenmaterial vor, welches sowohl die Wasserstoffentwicklung (Zinn) als den Reduktionsvorgang (Bleischwamm) beschleunigt. Die Folge ist, dass eine Reduktion bei verhältnismässig sehr tiefem Kathodenpotential statthaben kann.

Die Beziehungen des während der Reduktion sich einstellenden Kathodenpotentials zu dem Nutzeffekt der Reduktion, welche sich beim Kaffeïn verhältnismässig einfach ergeben hatten, sind bei Succinimid und Bleikathoden ausserordentlich komplizierter Natur, so dass wir einen genauern Einblick in dieselben nicht gewinnen konnten. Wir werden uns daher auf eine möglichst gedrängte Darstellung eines Teiles der Versuchsergebnisse beschränken.

Die Ursache dieser Kompliziertheit liegt vermutlich in erster Linie in dem früher schon mitgeteilten Umstand, dass das Succinimid (weit stärker als das Kaffeïn) das Säurepotential von Blei- und Quecksilberkathoden erhöht. Die gleiche potentialerhöhende Wirkung hat das Reduktionsprodukt des Succinimids, das Pyrrolidon. So kommt die eigentümliche Erscheinung zustande, dass das Potential einer Blei- oder Quecksilberkathode, welche in verdünnter Schwefelsäure polarisiert wird, durch einen Succinimidzusatz dauernd erhöht wird. Nur bei besonders gutem Nutzeffekt der Reduktion vermag im Beginn der Elektrolyse die Depolarisation jene Erhöhung zu überwiegen.

Man konnte erwarten, dass mittels dieser Erhöhung des Kathodenpotentials durch Pyrrolidon eine Verbesserung der Reduktion gleichzeitig vorhandener reduzierbarer Stoffe zu erzielen sein werde. Aber der Versuch ergab, dass ein Pyrrolidonzusatz während der Elektrolyse einer schwefelsauren Kaffeïnlösung die Stromausbeute der Kaffeïnreduktion wesentlich verschlechtert, trotzdem er das Kathodenpotential erhöht.

Auf den Nutzeffekt der Reduktion von Succinimid wiederum hat ein vorheriger Pyrrolidonzusatz keinen sicher nachweisbaren Einfluss gehabt.

Pyrrolidon und ebenso wahrscheinlich auch Succinimid haben also auf die beiden möglichen Kathodenvorgänge, die Wasserstoffentwick-

[1]) Diese Zeitschr. **50**, 724 (1905).

lung und die Reduktion, einen hemmenden Einfluss, wobei der Einfluss auf den Reduktionsvorgang beim Kaffeïn überwiegt.

Bezüglich des Wesens der oben hervorgehobenen Wirkung von Bleischwamm auf die kathodische Reduktion des Succinimids liegt von vornherein die Möglichkeit offen, dass es sich um eine rein chemische Reduktion durch schwammiges Blei und Schwefelsäure handle, welche neben der elektrolytischen herlaufe und nur insofern von der Elektrolyse abhängig sei, als der Strom den Bleischwamm stetig wieder regeneriere. Einer solchen Annahme steht aber der völlig negative Ausfall eines Versuches entgegen, Succinimid durch Schütteln mit elektrolytisch erzeugtem Bleischwamm und Schwefelsäure zu reduzieren. Man wird also wohl die Wirkung des Bleies als eine katalytische Beschleunigung der elektrolytischen Reduktion des Imids ansprechen müssen und sie in Parallele setzen mit der katalytischen Wirkung anderer Metalle auf die kathodische Wasserstoffbildung, durch welche die Differenzen im Säurepotential (Überspannung) der verschiedenen Kathodenmaterialien hervorgerufen werden.

Experimentelles.

Wir haben unsere sämtlichen Versuche im Horizontalapparat[1]) ausgeführt, dessen Kathode 25 qcm Fläche besass, die Stromstärke war stets 2·5 Ampère, die Kathodenflüssigkeit mass 50 ccm.

Die Kühlung geschah durch Leitungswasser, so dass die Temperatur bei allen Versuchen zwischen 18 und 21° war[2]). Zu Beginn jeden Versuches wurden Kathoden- und Anodenraum mit der gleichen reinen Schwefelsäure beschickt und, wenn Potentialbestimmungen beabsichtigt waren, das Kathodenpotential bestimmt, jedenfalls aber durch Vergleichung der pro Minute entweichenden Wasserstoffmenge mit der aus dem Wasserstoffvoltameter entweichenden der Apparat auf Dichtigkeit geprüft.

Das Succinimid wurde dreimal aus Glasgefässen im Wasserstoffstrom unter vermindertem Druck destilliert.

Die Einführung desselben in den Kathodenraum geschah durch Herauspipettieren von 40 ccm der Kathodenschwefelsäure (bei Bleischwammkathoden 30 ccm) und Zugabe von 2·5 g Succinimid, welche in Säure gleicher Konzentration aufgelöst und mit ihr auf 35 ccm (25 ccm) gebracht waren; mit weitern 5 ccm Säure wurde nachgespült.

[1]) Diese Zeitschr. **50**, 692, Fig. 7 (1905).

[2]) Abweichungen hiervon sind bei den einzelnen Versuchen hervorgehoben.

Um von etwaigen allmählichen Veränderungen des Succinimids in der Lösung unabhängig zu bleiben, wurde die letztere stets gleichlange Zeit (eine Stunde) vor dem Einführen bereitet.

Alle Potentialbestimmungen geschahen mittels der Haber-Luggin-schen Kapillare[1]).

Einfluss der Schwefelsäurekonzentration auf den Reduktionsverlauf an rauhen Bleikathoden.

Die Bleikathoden waren aus reinem Bleiblech geschnitten und wurden vor dem erstmaligen Gebrauch mit konzentrierter Salpetersäure behandelt, dann aber jedesmal nur mit feuchtem, durch Auskochen mit Salzsäure und Waschen mit Wasser sorgfältig gereinigtem Seesand abgerieben.

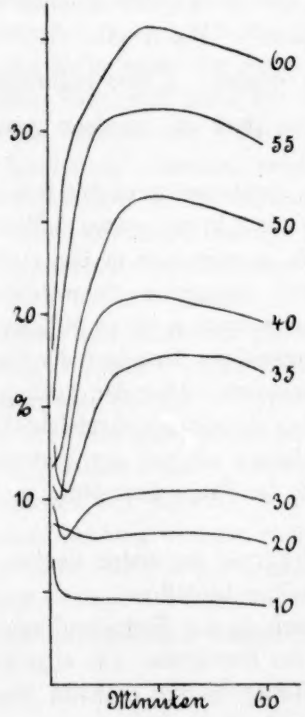


Fig. 1.

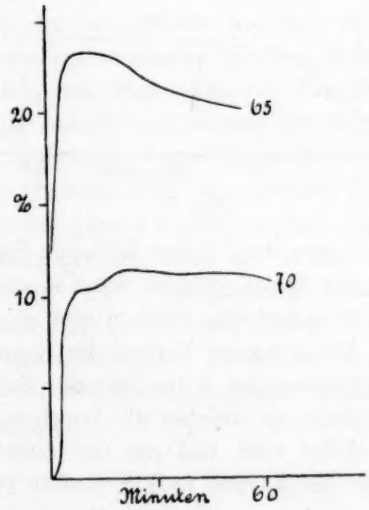


Fig. 2.

In den Figg. 1 und 2 sind die Stromausbeuten der ersten Stunde für die rechts beigedruckten Schwefelsäurekonzentrationen (die *n*-pro-

[1]) Vergl. ebendas. S. 661.

zentige Säure enthält n g H_2SO_4 in 100 g) zu Kurven vereinigt. Für 20, 50, 60 und 70%ige Säure wurden die Versuche wiederholt und ergaben im wesentlichen die gleichen Bilder.

Man erkennt zunächst, dass die zeitlichen Änderungen der reduzierenden Kraft der Kathode ausserordentlich stark sind. Die Kurven geben allerdings davon kein ganz adäquates Bild, weil sich ja auch die Konzentration des Succinimids mit der Zeit ändert, und zwar bei den verschiedenen Versuchen verschieden rasch. Aber in dem Fall mit der besten Stromausbeute (60%ige Säure) betrug in der ersten halben Stunde der Verlust an Succinimid nur 0·37 g, oder also etwa $^1/_7$ der anfangs vorhandenen Menge, so dass die hierdurch bedingten Korrekturen nicht sehr gross werden.

Im Falle der 50%igen Säure haben wir für verschiedene Zeitpunkte das Verhältnis des Nutzeffektes zu der augenblicklichen Succinimidkonzentration (g im Liter) berechnet[1]). Fig. 3 gibt die Werte für $K = \frac{\text{Nutzeffekt}}{\text{Konzentration}}$ in einer Kurve wieder. K (die reduzierende Kraft) steigt also in den ersten 40 Minuten stark an, um dann ziemlich konstant zu werden.

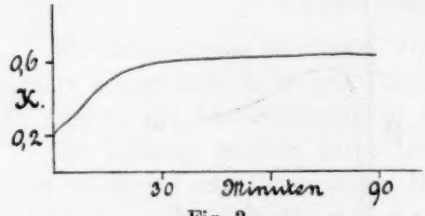


Fig. 3.

Sieht man zunächst von dem Verlauf in den ersten 5 Minuten ab, so zeigt sich in Fig. 1 und 2 mit steigender Schwefelsäurekonzentration bis zu 60% durchgehend ein Ansteigen der Stromausbeute. Aber der Anstieg erfolgt durchaus nicht gleichmässig. Er ist von der 10 zur 30%igen Säure kleiner, als von der letztern zu 35%iger Säure. Wächst die Konzentration der Säure über 60%, so fällt die Stromausbeute rasch wieder ab.

Der genauere Verlauf der Nutzeffektskurven im ersten Beginn der Elektrolyse mag durch manche Zufälligkeiten beeinflusst sein, so von der Stelle, an welcher die Succinimidlösung in die Kathodenflüssigkeit eingeführt wird, und von der Raschheit des Einfüllens. Die allgemeine Form der Kurven in Fig. 1 und 2 ist jedoch sicher auch zu Beginn

[1]) Vergl. Tafel und Schmitz, Zeitschr. f. Elektrochemie 8, 285 (1902) und (Tafel und Naumann, Diese Zeitschr. 50, 747 (1905). In der letztern Abhandlung sind versehentlich die Konzentrationen 2·5mal zu klein, die K-Werte also 2·5mal zu gross angegeben. Die dort angegebenen K-Werte sind sämtlich mit 2·5 zu dividieren. Einen sachlichen Einfluss hat jenes Versehen nicht gehabt.

nicht zufällig. Wir haben ganz den gleichen Unterschied zwischen verdünntern und konzentriertern Säuren bei einer frühern Versuchsreihe beobachtet, welche wegen eines anderweitigen Versuchsfehlers nicht aufgenommen ist.

Worauf das anfängliche rasche Sinken der Stromausbeute bei den Säuren kleinerer Konzentration zurückzuführen ist, vermögen wir freilich nicht zu sagen.

Dagegen haben uns besondere Versuche erwiesen, dass das zeitliche Ansteigen der Stromausbeute bei den Säuren höherer Konzentration durch eine Veränderung der Kathode und nicht etwa der Kathodenflüssigkeit bedingt sei. Wir haben nämlich bei einer Wiederholung des Versuches mit 50%iger Säure die Reduktion im Maximum der Stromausbeute unterbrochen und nun einerseits eine frischbereitete Kathodenflüssigkeit mit der gebrauchten Kathode und anderseits die gebrauchte Kathodenflüssigkeit mit einer neuen Kathode reduziert. Im erstern Falle setzte die Reduktion sehr nahe mit dem Maximalwert, im letztern Falle sehr nahe mit dem ersterhaltenen Anfangswert des Nutzeffektes wieder ein. Dass jene Veränderung der Kathode in einer „Präparierung" beruhe, erscheint uns nach den unten geschilderten Beobachtungen an Bleischwammkathoden ausser Zweifel zu stehen.

Der auffallend rasche Abfall des Nutzeffekts bei der 65 und 70%igen Säure mag auf einer Verarmungserscheinung beruhen. Während nämlich bei den Säuren bis zu 50% von Beginn ab die Wasserstoffbläschen sehr klein und gleichmässig verteilt sind, so dass sie die ganze Flüssigkeit trüb erscheinen lassen, bilden sich bei 65%iger Säure ziemlich grosse, bei der 70%igen noch grössere (über Linsengrösse) Blasen, und die Flüssigkeit bleibt während der ganzen Operation klar. Bei der 60%igen Säure haben wir die Bildung grosser Blasen nur in den ersten Momenten der Elektrolyse beobachtet. Es ist anzunehmen, dass die verhältnismässig wenigen grossen Blasen die ohnehin sehr viskose Flüssigkeit nicht mehr in genügender Weise durchrühren können, so dass die Konzentration des Succinimids in der Reaktionszone relativ hinter der in niederprozentiger Säure zurückbleibt[1]).

Einfluss der Oberflächenbeschaffenheit der Bleikathoden auf die Reduktion des Succinimids.

Die Wiederholung der im ersten Abschnitt beschriebenen Versuche in 20 und 50%iger Säure an polierten Bleielektroden[2]) ergab keine

[1]) Hier würde also vermutlich künstliches Rühren den Nutzeffekt erhöhen.

[2]) Vergl. Diese Zeitschr. **50**, 692 (1905).

wesentlichen Unterschiede in den Nutzeffekten gegenüber den rauhen Elektroden. Allerdings sind bei den kleinen in Betracht kommenden Stromausbeuten die Ablesefehler ziemlich bedeutend, so dass ein genauer Vergleich besonderer Apparate bedürfte. Er lag nicht in unserer Absicht.

An präparierten Elektroden macht sich zwischen 20 und 50%iger Schwefelsäure ein analoger Unterschied bemerkbar, wie an polierten, indem in 20%iger Säure der Nutzeffekt zunächst etwa 10 Minuten stark, dann aber nur mehr sehr langsam fällt. In 50%iger Säure dagegen steigt der Nutzeffekt vom Beginn der Reduktion ab an. Im allgemeinen sind nun bei gleicher Säurekonzentration die Nutzeffekte an präparierten Elektroden grösser als an polierten oder rauhen. So waren an rauhen Elektroden die nach der ersten Minute beobachteten Werte in 20%iger Säure in zwei Versuchen:

$$N_1 = 8{\cdot}6 \text{ und } 8{\cdot}6.$$

Die nach einer halben Stunde beobachteten Nutzeffekte:

$$N_{30} = 8{\cdot}0 \text{ und } 8{\cdot}3.$$

An präparierten Elektroden fand sich in drei Versuchen:

$$N_1 = 30{\cdot}4,\ 30{\cdot}8,\ 34{\cdot}5 \text{ und } N_{30} = 10{\cdot}4,\ 13{\cdot}3,\ 19{\cdot}4.$$

Die Werte bei präparierten Elektroden sind stark von der Intensität der Präparierung abhängig. Die an dritter Stelle aufgeführten sind an einer Elektrode gefunden, welche fünfmal je 20 Minuten lang mit 0·02 Amp./qcm in 20%iger Schwefelsäure anodisch oxydiert und jedesmal dazwischen 10 Minuten lang kathodisch reduziert worden war.

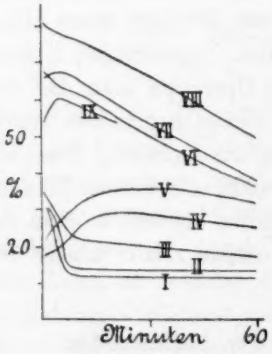


Fig. 4.

An lose mit geeignetem (siehe unten) Bleischwamm bedeckten Elektroden ist der Nutzeffekt ungleich höher, als an gut „präparierten", und gleichzeitig tritt der Unterschied in der Art des Verlaufs zwischen 20 und 50%iger Säure nicht mehr so deutlich hervor.

Fig. 4 gibt den Verlauf des Nutzeffekts für die erste Stunde in I, II und III für präparierte Elektroden in 20%iger, in IV und V für ebensolche in 50%iger Säure, in VI und VII für Bleischwammkathoden (siehe unten) in 20%iger (ein dritter Versuch ergab fast den gleichen Verlauf wie VI); in VIII für ebensolche in 50%iger Säure[1]).

[1]) Bezüglich Kurve IX siehe weiter unten.

Für die Kurven VI und VIII wurde die Abhängigkeit von $K = \frac{N}{\text{Succinimidkonzentration}}$ von der Zeit berechnet (vgl. oben). Die folgende Tabelle gibt die Werte für $1000\,K$ von 10 zu 10 Minuten. Zum Vergleich sind die Werte $1000\,K$ noch für einen Versuch an rauher Kathode mit 50 %iger Schwefelsäure beigesetzt (vgl. Fig. 3).

Zeitpunkt	Bleischwamm 20% Säure	Bleischwamm 50% Säure	Blei rauh 50% Säure
1	1372	1637	234
10	1368	1748	405
20	1374	1874	540
30	1372	2038	590
40	1374	2242	606
50	1368	2362	618
60	1372	2562	630
70	1380	2812	624
80	1328	2966	624
90	1326	2978	624
100	1324	3276	
120	1210	3444	
140		3480	
160	1286		

Man erkennt, dass doch auch an Bleischwamm ein wesentlicher Unterschied zwischen 20 und 50 %iger Schwefelsäure statthat, insofern sich in letzterer die reduzierende Kraft der Kathode während des ersten Teils der Elektrolyse ebenso wie die einer rauhen Elektrode wesentlich hebt, während sie in 20 %iger Säure von Beginn ab sehr angenähert gleich bleibt.

Der wesentliche Unterschied in der reduzierenden Kraft von kompakten und schwammigen Bleikathoden legte uns die Vermutung nahe, dass an letztern die Reduktion des Succinimids zu andern Produkten, vielleicht unter Aufnahme von acht Wasserstoffatomen direkt zum Pyrrolidin, führe. Wir haben daher drei solcher Versuche mit 2·5 g Succinimid sehr sorgfältig 7 Stunden lang durchgeführt und den Wasserstoffverbrauch bestimmt. Er betrug 1100 und 1146 ccm in 20 %iger Säure und 1101 ccm in 50 %iger Säure, während für Pyrrolidon 1128 ccm, für Pyrrolidin 2256 ccm notwendig sind. Die Menge des gebildeten Pyrrolidins ist also auch bei Verwendung von Bleischwamm zum mindesten nur ganz untergeordnet.

Die Versuche von Tafel und Naumann über die Abhängigkeit der Kaffeïnreduktion von der Oberflächenbeschaffenheit haben sich nicht auf lockern Bleischwamm erstreckt. Die Tatsache, dass die reduzierende Kraft einer präparierten Kathode dem Kaffeïn gegenüber kleiner ge-

funden worden ist, als die einer rauhen, liess allerdings vorhersehen, dass auch Bleischwamm beim Kaffeïn schlechter wirken werde. Wir hielten es aber doch für notwendig, diese Vermutung zu prüfen. Wir haben daher vergleichende Versuche mit einer rauhen Bleikathode und einer Bleischwammkathode auch an Kaffeïn ausgeführt. Die folgende Zusammenstellung gibt die Nutzeffekte zu verschiedenen Zeitpunkten.

Zeit	1	5	10	20	30	40
Bleischwamm	66·0	65·6	65·5	59·0	50·7	41·7
Blei rauh	86·4	83·6	78·6	65·2	51·8	39·6

Das Resultat war also das erwartete: dem Kaffeïn gegenüber kommt einer Bleischwammkathode eine geringere reduzierende Kraft zu als einer rauhen Bleikathode.

Herstellung der Bleischwammkathoden.

Die „Bleischwammkathoden", von welchen bisher die Rede war, wurden folgendermassen hergestellt: In den Horizontalapparat ohne Zelle und Stopfen wurde eine rauhe Bleielektrode eingelegt und diese mit einer Schicht gefällten und locker getrockneten Bleisuperoxyds (Bereitung desselben siehe unten) möglichst gleichmässig bedeckt. Die gleichmässige Verteilung wurde durch Zerdrücken von kleinen Knollen mit dem Glasstab und durch Schütteln und Aufstossen des Apparats auf eine feste Unterlage erreicht. Dann wurde der Apparat vollständig montiert (nötigenfalls mit der Haber-Lugginschen Kapillare) und 50 ccm Schwefelsäure[1]) mittels eines besondern Trichters so eingefüllt, dass sie an der Glaswand des Elektrolyseurs herablief. Dann wurde das Bleisuperoxyd kathodisch mit 2·5 Ampère reduziert, bis die entweichende Wasserstoffmenge der Stromstärke entsprach, und anderseits das Kathodenpotential konstant geworden war.

Das folgende Versuchsprotokoll veranschaulicht den hierzu notwendigen Zeitaufwand für 20 % Säure und 2 g Superoxyd.

Minuten nach Beginn	1	10	18	20	30	40	50	60
% verbrauchter Wasserstoff	97·8	98·9	98·9	59·6	3·7	1·0	0	0
Kathodenpotential	1·315	1·200	1·642	1·735	1·790	1·785	1·785	1·785

Bei diesem, wie bei allen Versuchen mit 20 %iger Säure, welche eine brauchbare Bleischwammkathode lieferten, wurde das Superoxyd während der Reduktion nur ganz wenig aufgewirbelt. Nach der Reduktion lag eine grauschwarze schwammige Masse vor, welche beim Zusammenpressen mit dem Glasstab grosse Mengen Wasserstoff entweichen

[1]) Verwendet wurde Schwefelsäure gleicher Konzentration, wie sie nachher zum Reduktionsversuch diente.

liess. Sie ist zähe, so dass eine Bewegung der Haber-Lugginschen Kapillare in ihr nicht möglich ist, dagegen lässt sie sich von der Bleiplatte ziemlich leicht abheben.

In 50%iger Säure wird das Superoxyd meist stärker aufgewirbelt, und die Reduktion nimmt mehr Zeit in Anspruch. Gleiches kommt auch in 20%iger Säure vor, wenn das Bleisuperoxyd nicht die richtige Beschaffenheit hat (siehe unten). Im letztern Fall führte die Reduktion auch dann nicht zu gut wirkenden Schwammkathoden, wenn sie so lange (in einem Falle zwei Stunden) fortgesetzt wurde, bis nur noch 0·3 % des Wasserstoffs zurückgehalten wurden.

Die Brauchbarkeit des Bleisuperoxyds hängt ganz von dem Verfahren bei seiner Darstellung ab. Wir haben mit Sicherheit ein brauchbares Präparat auf folgende Weise erhalten[1]):

200 Teile Bleiacetat wurden mit Wasser heiss zu 800 ccm gelöst und mit 175 g Soda, wiederum heiss zu 500 ccm gelöst, versetzt, kurze Zeit gekocht und in die heisse Masse ein kräftiger Chlorstrom eingeleitet. Das Bleisuperoxyd wurde filtriert und zuerst mit salpersäurehaltigem, später mit reinem Wasser wiederholt ausgekocht, bis eine Probe des Superoxyds keine Chlorreaktion mehr gab. Schliesslich wurde das Superoxyd wieder abgesaugt und noch warm mit Alkohol, dann mit Äther gewaschen und durch einen Luftstrom getrocknet. Es stellt dann eine lockere, flockige Masse von ziemlich wechselnder Farbe vor. Wird es mit Wasser aufgeschüttelt, so setzt es sich sehr rasch ab.

Wird die Fällung als Carbonat und die Behandlung mit Chlor bei Zimmertemperatur vorgenommen, so erhält man ein ähnlich aussehendes Präparat, das sich aber nach dem Aufschütteln mit Wasser viel langsamer wieder absetzt und zu Reduktionsversuchen sehr viel weniger brauchbar ist. So erhielten wir mit solchem Bleisuperoxyd unter den gleichen Bedingungen, unter denen ein richtig bereitetes 68—75 % anfänglichen Nutzeffekt gegeben, in vier Versuchen nur 28·4, 34·2, 39·9 und 49·0 %.

Bei den Versuchen, deren Resultat oben mitgeteilt ist, wurden jedesmal 2 g Bleisuperoxyd auf der 25 qcm grossen Kathode verteilt. Weniger zu nehmen geht nicht wohl an, wenn die Kathode gleichmässig bedeckt sein soll. Ein besonderer Versuch hat ergeben, dass auch eine Vermehrung dieser Menge auf das Fünffache keinen bessern Nutzeffekt erzielt. Der Nutzeffektverlauf fiel fast genau mit dem der

[1]) Vgl. Bender, Anleitung zur Darstellung anorganischer chemischer Präparate 1893, S. 441. Dass auch auf manche andere Weise brauchbares Superoxyd bereitet werden kann, erscheint uns zweifellos.

Fig. 4 Kurve VII zusammen, welche einem Versuch mit 2 g Superoxyd entspricht. Wir finden an diesem Befunde nichts Auffallendes, weil kaum anzunehmen ist, dass an dem stationären Reduktionsvorgang tiefere Schichten des Bleischwamms teilnehmen, in welchen die Zirkulation der Kathodenflüssigkeit allzusehr gehemmt ist.

Übrigens hat auch eine nicht ganz gleichmässige Verteilung des Bleisuperoxyds oder Bleischwamms keinen sehr grossen Einfluss auf den Nutzeffekt. Ein Versuch, bei dem absichtlich drei Stellen der Kathode von Bleischwamm freigehalten wurden, ergab die in Fig. 4 aufgenommene Kurve IX, also immerhin von vier im übrigen gleichartigen Versuchen den geringsten Nutzeffekt.

Das Kathodenpotential während der Reduktion des Succinimids an Bleikathoden.

Bei den meisten der im vorhergehenden Kapitel beschriebenen Versuche mit 10—55%iger Säure wurde das Kathodenpotential sowohl vor der Zugabe des Succinimids, als auch während der Reduktion gemessen durch Kombination mit einer Merkurosulfatelektrode in 2-n. Schwefelsäure. Bei den Säuren höherer Konzentration war eine Messung mit der Haber-Lugginschen Kapillare nicht möglich, weil, wohl infolge der ungleichmässigen Blasenbildung, das Elektrometer ständig starke Oszillationen zeigte.

An rauhen Bleielektroden waren die vor Zugabe des Succinimids beobachteten Werte (ε_0) für die übergedruckten Konzentrationen:

10	20	30	35	40	50	55%
1·978	1·893	1·840	1·890	1·925	1·880	1·875 Volt.

Doch lassen diese Zahlen keinen sichern Schluss auf die wahre Höhe des Kathodenpotentialsprungs zu, weil sie den Potentialsprung an der Berührungsstelle zwischen der Schwefelsäure des Elektrolyseurs und des Vergleichselements einschliessen, welcher nicht mit genügender Sicherheit berechnet werden kann[1]).

Die nach Zugabe des Succinimids beobachteten Potentialwerte sind in Fig. 5 für die gleichen (rechts beigedruckten) Säurekonzentrationen in Kurven zusammengestellt, deren relative Lage wiederum von jenem Berührungspotential abhängig ist. Dagegen ist die Form der Kurve, also der zeitliche Verlauf der Potentialänderung unabhängig von demselben.

Der Verlauf der einzelnen Kurven ist ziemlich verschieden, aber

[1]) Vgl. Diese Zeitschr. **50**, 674 (1905).

sie zeigen gemeinsam vom ersten Moment ab ein starkes Ansteigen des Potentials, das allmählich langsamer wird.

An polierten Bleielektroden in 20 % Säure zeigte sich ebenfalls (in zwei Versuchen $\varepsilon_0 = 1{\cdot}900$ und $1{\cdot}910$) in den ersten 10—20 Minuten ein Anstieg um 0·06—0·07 Volt, dann aber blieb das Potential während der Beobachtungszeit (60 Minuten) innerhalb der Ablesefehler konstant. In 50%iger Säure an polierter Elektrode fanden wir einen Anstieg etwa von der Form der Kurve für 20 % in Fig. 5. Allgemein war also der Potentialverlauf an polierten Kathoden bei gleicher Säurekonzentration einfacher als an rauhen, aber auch für die erstere gilt, dass Succinimid das Potential dauernd erhöht. Anders verhält sich dies bei den mit losem Bleischwamm bedeckten Elektroden, an welchen die Reduktion mit besonders hohem Nutzeffekt verläuft. Hier

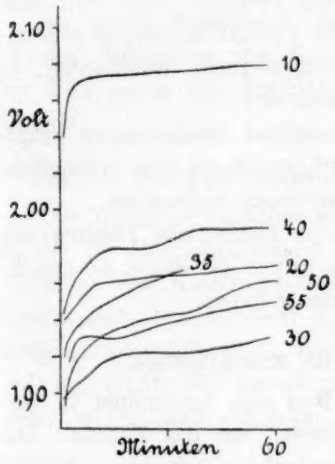


Fig. 5.

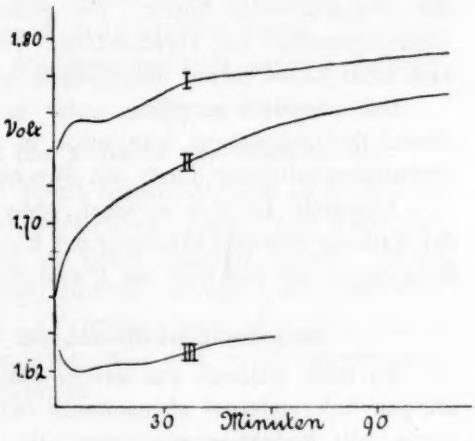


Fig. 6.

erzielt der Succinimidzusatz zunächst eine Erniedrigung des Potentials, aber alsbald beginnt wieder ein Anstieg. Fig. 6 I zeigt einen solchen Fall für 20%ige Säure, in welchem vor dem Succinimidzusatz das Potential 1·785 [1]) beobachtet war. Dieser Versuch wurde durchgeführt bis zur 430ten Minute, in welcher der Nutzeffekt nur mehr 0·8 % be-

[1]) Bei diesen Versuchen mit Bleischwamm befand sich die Spitze der Haber-Luggin'schen Kapillaren innerhalb der Schwammschicht. Eine Änderung der Lage der Kapillare während des Versuchs ist nicht möglich. Dass aber diese Lage keinen wesentlichen Einfluss auf das Resultat hat, haben wir dadurch konstatiert, dass die gleiche Elektrode bei verschiedenen Versuchen innerhalb einiger Hundertstel Volt den gleichen Wert gab, einerlei ob die Kapillare nur eben in die Schwammschicht eintauchte oder hart an der Bleiplatte anlag.

trug, das Potential war dann 1·855, also 0·07 Volt über dem Anfangswert. Zwei weitere, in gleicher Weise angestellte Versuche weisen wohl in den ersten fünf Minuten grössere, dann aber nur mehr unwesentliche Abweichungen auf. Fig. 6 II zeigt den Potentialverlauf an einer Bleischwammkathode in 50%iger Säure. Vor der Succinimidzugabe war $\varepsilon_0 = 1{\cdot}735$. Hier war nach 307 Minuten der Nutzeffekt nur mehr 0·1% und $\varepsilon = 1{\cdot}790$, also 0·055 über dem Anfangswert.

Bei den durch halbstündige anodische Polarisation in 20%iger Säure mit 0·02 A./qcm präparierten Elektroden beobachteten wir in 20%iger Säure etwa das gleiche Verhalten, wie an rauhen Elektroden in 50%iger Säure (vgl. Fig. 5). In 50%iger Säure erzeugt an präparierten Elektroden der Succinimidzusatz direkt eine Erniedrigung des Potentials, die aber sehr rasch (innerhalb etwa zehn Minuten) wieder aufgehoben ist. Auch hier steigt dann das Potential noch weit über das Anfangspotential hinauf. Der genauere Verlauf ist ebenso wie das Anfangspotential bei verschiedenen Versuchen recht verschieden, so dass nicht näher darauf eingegangen werden soll.

Bei besonders sorgfältig unter mehrmaligen Stromwenden präparierten Elektroden kann man schon in 20%iger Säure eine anfängliche Potentialerniedrigung durch den Succinimidzusatz beobachten.

Allgemein ist also zu sagen, dass eine absichtliche Präparierung der Kathode und eine Erhöhung der Konzentration der Säure die gleiche Einwirkung auf das Bild des Potentialverlaufs haben.

Bleischwammkathoden auf einer Zinnunterlage.

An einer Kathode aus reinem Zinn lässt sich Succinimid in verdünnter Schwefelsäure ebensowenig reduzieren, wie das Kaffeïn. Dagegen tritt Reduktion ein, wenn die Zinnkathode mit einer Schicht losen Bleischwamms bedeckt wird.

Die folgende Zusammenstellung gibt den Nutzeffekt und das Kathodenpotential für verschiedene Zeitpunkte der Reduktion unter sonst gleichen Bedingungen (20% Schwefelsäure) für eine rauhe Bleielektrode, ferner für eine Bleischwammkathode, welche durch Reduktion von 2 g Bleisuperoxyd auf einer horizontalen Kathode von reinem Zinn erhalten war (siehe oben), und endlich für eine Bleischwammkathode auf Blei. Der Potentialverlauf an der Zinn—Bleischwammkathode ist ausserdem in Fig. 6 III dargestellt.

An Bleischwamm auf Zinn wird also das Succinimid mit etwas höherm Nutzeffekt reduziert, als an einer rauhen Bleielektrode, trotzdem an ersterm das Säurepotential um 0·22 Volt tiefer liegt, als an der letztern.

Zeit	Rauh $\varepsilon_0 = 1{\cdot}892$		Schwamm auf Zinn $\varepsilon_0 = 1{\cdot}670$		Schwamm auf Blei $\varepsilon_0 = 1{\cdot}785$	
	N	ε	N	ε	N	ε
1	8·6	1·942	18·2	1·630	67·8	1·740
5	8·4	1·960	14·0	1·622	63·7	1·755
10	7·9	1·960	12·7	1·622	61·3	1·755
15	8·0	1·962	12·4	1·625	57·6	1·760
20	8·0	1·962	11·6	1·625	55·8	1·762
25	8·3	1·962	10·6	1·625	51·3	1·770
30	8·3	1·965	10·5	1·628	49·5	1·772
40	8·0	1·968	9·3	1·635	44·5	1·780
50	7·9	1·970	8·8	1·635	39·9	1·780
60	7·4	1·972	8·6	1·635	35·7	1·782

Immerhin wird durch die Zinnunterlage die reduzierende Kraft der Bleischwammkathode sehr stark herabgedrückt, ebenso erscheint das Potential sehr viel niedriger als bei Verwendung einer Bleiunterlage.

An einem Platinblech, das mit Bleischwamm überdeckt war, hat sich eine Reduktion von Succinimid nicht erzielen lassen. Übrigens ging hier schon die Reduktion des Bleisuperoxyds äusserst langsam vor sich.

Einfluss von Pyrrolidon auf das Potential von Bleikathoden.

Die folgenden Versuche sind derart ausgeführt, dass an einer Bleikathode im Horizontalapparat die Elektrolyse längere Zeit unter Beobachtung des Kathodenpotentials in Gang gehalten wurde. Wenn dasselbe sich nurmehr sehr langsam änderte, wurden 5 ccm Kathodenflüssigkeit herauspipettiert, dann 2·1 g Pyrrolidon (äquivalent 2·5 g Succinimid) mit einem Teil derselben aufgenommen und, auf 5 ccm gebracht, wieder in den Kathodenraum eingefüllt.

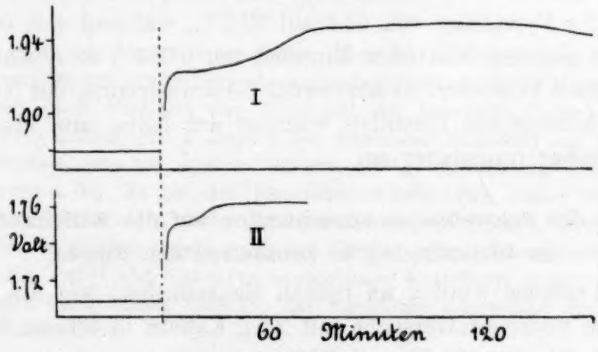


Fig. 7.

Fig. 7 I und II zeigen den Kathodenpotentialverlauf in 20%iger Schwefelsäure je eine halbe Stunde vor Einführung des Pyrrolidons·

und (rechts von der punktierten Linie) nach derselben, und zwar gilt I für eine rauhe, II für eine mit losem Bleischwamm bedeckte Bleikathode.

Ein Kontrollversuch an der rauhen Elektrode, bei welchem in gleicher Weise 5 ccm Säure entfernt, aber durch 5 ccm frischer 20%iger Säure ersetzt wurden, ergab keinerlei Störung des Kathodenpotentials.

Einfluss von Pyrrolidon auf die Reduktion von Succinimid und Kaffeïn an rauhen Bleikathoden.

Versuche mit Succinimid wurden an rauhen Bleikathoden im Horizontalapparat sowohl in 20, als auch in 50%iger Säure ausgeführt, und zwar dermassen, dass den 50 ccm Kathodenflüssigkeit, enthaltend 2·5 g Succinimid, von vornherein 2 g reines Pyrrolidon zugefügt wurden. In beiden Fällen verlief die Reduktion etwas schlechter, aber sehr nahe übereinstimmend wie bei den entsprechenden Versuchen ohne Pyrrolidon (vgl. Fig. 1). Das Kathodenpotential war in beiden Fällen gegenüber der reinen Succinimidlösung kräftig erhöht.

Die Einwirkung eines Pyrrolidonzusatzes auf die Kaffeïnreduktion wurde in der Weise untersucht, dass zunächst eine Lösung von 2·5 g Kaffeïn in 20%iger Schwefelsäure unter den gewöhnlichen Bedingungen in Gang gehalten und nach 25 Minuten Pyrrolidon zugefügt wurde.

In einem solchen Versuch betrug der Nutzeffekt der Kaffeïnreduktion direkt vor Zugabe des Pyrrolidons 66·2% und vier Minuten nach Zugabe von 1·4 g Pyrrolidon 41·7%, während gleichzeitig das Kathodenpotential um 0·05 Volt gestiegen war.

Bei einem zweiten analogen Versuch fiel der Nutzeffekt nach Zugabe von 2 g Pyrrolidon von 61·2 auf 32·5%, während sich das Potential in der gleichen Zeit (vier Minuten) um 0·062 Volt erhöhte.

In beiden Versuchen hielten sowohl die Erniedrigung des Nutzeffekts als die Erhöhung des Potentials während der halb-, bzw. einstündigen weitern Beobachtungsdauer an.

Einfluss der Schwefelsäurekonzentration auf die Kaffeïnreduktion an Bleikathoden in konzentriertern Säuren.

Die Versuche wurden an rauhen Bleikathoden, wie die oben beschriebenen Succinimidversuche mit 2·5 g Kaffeïn in 50 ccm Säure von 10, 20, 30, 35, 40, 50, 60 und 70% angestellt, jedoch ohne Messung des Kathodenpotentials. Die Versuche mit 20, 30, 35, 50 und 60%iger Säure wurden zweimal ausgeführt und gaben sehr nahe zusammenfallende

Resultate, mit Ausnahme der letztgenannten, bei der die Abweichungen ziemlich stark waren. Ausserdem hat sich der Reaktionsverlauf in 10, 20 und 30%iger Säure innerhalb der Versuchsfehler übereinstimmend ergeben und erst beim Übergang zur 35%igen Säure (also im gleichen Punkt, in welchem beim Succinimid ein besonders starkes Ansteigen des Nutzeffekts statthat) beginnt hier beim Kaffeïn ein starkes Abfallen des Nutzeffekts, welches mit weiterer Erhöhung der Konzentration etwas langsamer fortschreitet.

Die Verhältnisse werden demonstriert durch Fig. 8. Die Kurven geben die Nutzeffekte zu verschiedenen Zeiten, und zwar:

I für 10, 20 und 30%ige Säure
II „ 35 „
III „ 40 „
IV „ 50[1]) „
V „ 60 „
VI „ 70 „

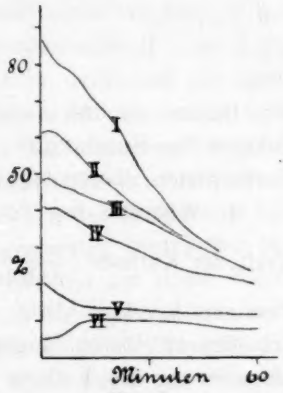


Fig. 8.

Auch bei diesen Versuchen mit Kaffeïn haben wir bei hochprozentiger Säure die Bildung sehr grosser Wasserstoffblasen beobachtet, und zwar hier schon in der 60%igen Säure während der ganzen Reduktionsdauer.

[1]) Mit „50%iger Säure" haben früher schon Tafel und Schmitz, Zeitschr. f. Elektrochemie 8, 281 (1902) Versuche an rauher Bleikathode im Horizontalapparat ausgeführt (zum Vergleich der Blei- mit der Quecksilberkathode). Damals wurde mit 2·5 g Kaffeïn und 3 Ampère ein maximaler Nutzeffekt von 50, 52 und 53·5% beobachtet, was mit unserer jetzigen (40%) Beobachtung nicht in Einklang zu bringen ist. Es hat sich nun herausgestellt, dass früher versehentlich eine Säure von 50 Volum-% (500 g im Liter) also 38·6 Gewichts-% verwendet worden ist, welche tatsächlich sowohl an rauhen Bleielektroden, als an Quecksilberelektroden die von Tafel und Schmitz angegebenen Nutzeffekte liefert. Selbstverständlich bleibt durch dieses Versehen der eigentliche Gegenstand der damaligen Versuche unberührt. *Tafel.*

Zusammenfassung der Hauptresultate.

1. Die Reduktion von Succinimid an Bleielektroden bietet bezüglich der Beziehungen zwischen Nutzeffekt, Kathodenpotential und Substanzkonzentration ein wesentlich anderes, komplizierteres Bild als die Reduktion des Kaffeïns.

2. Die Ursache hierfür liegt in zwei Richtungen. Einmal kommt dem Blei eine spezifisch begünstigende (katalytische) Wirkung auf die Succinimidreduktion zu, welche an Bleischwamm besonders stark hervortritt.

3. Zum andern wird das „Säurepotential" (Kathodenpotential bei der Elektrolyse reiner Säure) einer Bleikathode durch Succinimid, wie durch sein Reduktionsprodukt, das Pyrrolidon stark erhöht, so dass, wenn die Reduktion nicht mit besonders starkem Nutzeffekt verläuft, von Beginn ab und dauernd das Kathodenpotential während der Reduktion des Succinimids über dem unter gleichen Stromverhältnissen beobachteten Säurepotential liegt.

4. Während bei der Kaffeïnreduktion an Blei die reduzierende Kraft der Kathode $\left(\frac{\text{Nutzeffekt}}{\text{Substanzkonzentration}}\right)$ im allgemeinen während des Versuchs konstant bleibt, wächst dieselbe beim Succinimid, wenigstens bei stärkern Säuren längere Zeit stark an, weil eine allmähliche Selbstpräparierung der Kathode statthat, und damit die katalytische Wirkung des Bleies mehr und mehr hervortritt.

5. Die Succinimid reduzierende Kraft einer Bleikathode wächst mit der Säurekonzentration bis zur 60%igen Säure stark an, um erst dann zu fallen.

6. Die Kaffeïn reduzierende Kraft des Bleies dagegen ist für 10—30%ige Säure ungefähr gleich und fällt dann mit steigender Konzentration ab.

7. Die polarisationsverstärkende Wirkung des Pyrrolidons lässt sich nicht zur Verbesserung der Reduktion von Kaffeïn an einer Bleikathode ausnützen, vielmehr wird die Kaffeïn reduzierende Kraft der letztern durch einen Pyrrolidonzusatz trotz Erhöhung des Kathodenpotentials empfindlich geschwächt.

Würzburg, Chemisches Institut der Universität,
14. September 1905.

Die Bedeutung der Unstetigkeit der ersten Derivierten des Druckes nach der Temperatur bei der Feststellung der Phasenregel.

Von

N. Schiller.

Bei der Berechnung der Phasenanzahl wird gewöhnlich nicht gebührend darauf Acht genommen, dass bei den einzelnen Temperaturen, bei denen die möglichst grösste Phasenanzahl auftreten kann, die Stetigkeit der Derivierten des Druckes (als Funktion der Temperatur betrachtet) gebrochen wird und die Werte der genannten Derivierten endliche Sprünge zeigen. Es scheint aber, dass nur die auf diese Weise entstehende Zweideutigkeit der Derivierten den Umstand genügend erklären kann, dass bei gewissen Temperaturen die mögliche Phasenanzahl sich um eins vermehrt. Auch braucht man nicht dabei zur fragwürdigen Einteilung der Variabeln auf die innern und die äussern seine Zuflucht zu nehmen.

Die Berechnung der Phasenanzahl könnte also auf folgende Weise ausgeführt werden.

Man stelle sich n einander berührende und mit verschiedenen Lösungen gefüllte Volumenräume v_1, v_2, ... v_n vor. Die Anzahl der verschiedenen in den genannten Volumenräumen verteilten Substanzen sei i. Das aus den n obenerwähnten Phasen zusammengestellte Gesamtvolumen V werde durch den äussern Druck p in der Weise im Gleichgewicht gehalten, dass mit der Temperatur- und Druckänderung sowohl das Gesamtvolumen V, wie auch die Partialvolumina v_1, v_2, ... v_n und deren Inhalt sich umkehrbar ändern, indem die Substanzen von einem Partialvolumen zum andern übergehen. Die der unendlich kleinen Änderung dV entsprechende Arbeit dL der äussern Kräfte wird durch den Ausdruck:

$$-dL = pdV \qquad (1)$$

gegeben, wobei p als eine Funktion von V und von der absoluten Temperatur θ zu betrachten ist und:

$$V = v_1 + v_2 + \cdots v_n \tag{2}$$

ist. Die dem betrachteten thermodynamischen System zuzuführende Wärmemenge dQ wird entsprechend durch den Ausdruck:

$$dQ = cd\vartheta + ldV \tag{3}$$

gegeben, wobei:

$$l = \vartheta \frac{\partial p}{\partial \vartheta}, \quad \frac{\partial c}{\partial V} = \vartheta \frac{\partial^2 p}{\partial \vartheta^2} \tag{4}$$

ist. Die Bedingung, dass alle Grössen, die den Zustand des betrachteten Systems bestimmen, als Funktionen von V und ϑ ausgedrückt werden müssen, führt zu den folgenden Beziehungen zwischen den genannten Grössen.

Es seien M', M'', ... $M^{(i)}$ die Massenmengen der in den sämtlichen Partialvolumina verteilten Substanzen (unabhängigen Bestandteile). Es seien weiter σ_1', σ_2', ... σ_n' die spezifischen Volumina der verschiedenen Mengen des ersten Bestandteils, die in den Volumenräumen v_1, v_2, ... v_n verteilt sind. Dementsprechend lassen die in den genannten Partialvolumina vorkommenden Massenmengen des ersten Bestandteils sich durch:

$$\frac{v_1}{\sigma_1'}, \frac{v_2}{\sigma_2'}, \cdots \frac{v_n}{\sigma_n'}$$

ausdrücken. Sind nun $\sigma_1^{(i)}$, $\sigma_2^{(i)}$, ... $\sigma_n^{(i)}$ die in denselben Volumenräumen v_1, v_2, ... v_n vorkommenden spezifischen Partialvolumina des i-ten Bestandteils, so lassen dessen Massenmengen in den genannten Volumenräumen sich auf ähnliche Weise durch:

$$\frac{v_1}{\sigma_1^{(i)}}, \frac{v_2}{\sigma_2^{(i)}}, \cdots \frac{v_n}{\sigma_n^{(i)}}$$

ausdrücken, so dass man schliesslich zu den folgenden Gleichungen kommt:

$$\begin{aligned} M' &= \frac{v_1}{\sigma_1'} + \frac{v_2}{\sigma_2'} + \cdots + \frac{v_n}{\sigma_n'}, \\ M'' &= \frac{v_1}{\sigma_1''} + \frac{v_2}{\sigma_2''} + \cdots + \frac{v_n}{\sigma_n''}, \\ &\cdots\cdots\cdots\cdots\cdots\cdots \\ M^{(i)} &= \frac{v_1}{\sigma_1^{(i)}} + \frac{v_2}{\sigma_2^{(i)}} + \cdots + \frac{v_n}{\sigma_n^{(i)}}, \end{aligned} \tag{5}$$

wobei alle σ als gegebene Funktionen von V und ϑ zu betrachten sind. Die Gleichungen (5) in Verbindung mit der Gleichung:

$$V = v_1 + v_2 + \cdots + v_n$$

lassen die Grössen v_1, v_2, ... v_n durch V und ϑ ausdrücken, wenn nur die Anzahl $i+1$ der Gleichungen nicht kleiner als die der n zu bestimmenden Grössen ausfällt. Es muss deshalb die Bedingung:

$$n \leqq i+1 \tag{6}$$

für alle vorkommenden Werte von V und ϑ bestehen. Erweist sich die Anzahl $i+1$ der Gleichungen grösser als n, so müssen die übrigbleibenden Gleichungen als Bedingungen betrachtet werden, die die Werte von verschiedenen M und σ miteinander verbinden, so dass die letztern schon nicht voneinander unabhängig bleiben können.

Nun kann aber vorkommen, dass bei der gewissen besondern Temperatur die Stetigkeit der Derivierten $\partial p / \partial \vartheta$ gebrochen wird, und dass die letztere infolgedessen zwei voneinander verschiedene Werte dabei einnehmen kann. In diesem Falle hat die Oberfläche $p = p(\vartheta, V)$ eine Falte, und die Schnittkurven der genannten Oberfläche, die in den zur Koordinate V senkrechten Ebenen zu liegen kommen, müssen zwei Tangenten in den Punkten haben, die der obenerwähnten besondern Temperatur entsprechen. Die Zweideutigkeit von $\partial p / \partial \vartheta$ hat aber auch die Zweideutigkeit von l und c zur Folge, wie man dies aus den Gleichungen (4) ersieht. Daraus ist zu schliessen, dass das betrachtete zusammengesetzte thermodynamische Körpersystem bei einer oder mehrern besondern Temperaturen und bei den entsprechenden sich stetig ändernden Werten von V in zweierlei Zuständen vorkommen kann. Der eine Zustand wird durch die Wärmekapazitäten c und l charakterisiert; der andere durch die Wärmekapazitäten c' und l', die dem andern Werte von $\partial p / \partial \vartheta$ entsprechen. Dementsprechend hat man auch zweierlei Ausdrücke für die zuzuführende Wärmemenge:

$$dQ = c\,d\vartheta + l\,dV \text{ und: } dQ' = c'\,d\vartheta + l'\,dV. \tag{7}$$

Nun stelle man sich zwei aus denselben i-Bestandteilen zusammengesetzte Körpersysteme bei der besondern Temperatur der Wertspaltung von $\partial p / \partial \vartheta$ vor. Das eine Körpersystem sei im Zustande, der den Werten c und l entspricht; der Zustand des andern Körpersystems entspreche den Werten c' und l'. Die jeder von den beiden Systemen entsprechenden Gesamtvolumina seien V und V' und die Phasenzahlen n und n', so dass:

$$V = v_1 + v_2 + \cdots + v_n, \quad V' = v_1' + v_2' \cdots v_n'. \tag{8}$$

Da die beiden Körpersysteme durch denselben Druck p im Gleichgewicht gehalten werden, so können sie ohne etwaige Änderung ihres Zustandes in ein einzelnes System zusammengestellt werden, und zwar so, dass bei den Zustandsänderungen der beiden Systeme auch der Übergang der Bestandteile von einem System zum andern möglich würde. Die dem so gebildeten doppelten System zuzuführende Wärmemenge muss dann durch den Ausdruck:

$$dQ + dQ' = (c + c')\,d\vartheta + l\,dV + l'\,dV' \tag{9}$$

bestimmt werden, wobei V und V' als zwei voneinander unabhängigen Variabeln zu betrachten sind. Man kommt auf diese Weise zum Körpersystem, das aus i-Bestandteilen zusammengesetzt wird, wobei die letztern in $n + n'$-Phasen vorkommen.

Führt man die Bezeichnungen $\sigma_{n+1}^{(i)}$, $\sigma_{n+2}^{(i)}$, ... $\sigma_{n+n'}^{(i)}$ für die spezifischen Volumina derjenigen Massenmengen vom i-ten Bestandteil ein, die in den Partialvolumina v_1', v_2', ... $v_{n'}$ vorkommen, so kommt man zu den folgenden i-Gleichungen:

$$\begin{aligned}
M' &= \frac{v_1}{\sigma_1'} + \frac{v_2}{\sigma_2'} + \cdots + \frac{v_n}{\sigma_n'} + \frac{v_1'}{\sigma_{n+1}'} + \frac{v_2'}{\sigma_{n+2}'} + \cdots + \frac{v_{n'}'}{\sigma_{n+n'}'}, \\
M'' &= \frac{v_1}{\sigma_1''} + \frac{v_2}{\sigma_2''} + \cdots + \frac{v_n}{\sigma_n''} + \frac{v_1'}{\sigma_{n+1}''} + \frac{v_2'}{\sigma_{n+2}''} + \cdots + \frac{v_{n'}'}{\sigma_{n+n'}''}, \qquad (10) \\
&\cdots\cdots\cdots\cdots\cdots\cdots\cdots\cdots\cdots\cdots\cdots\cdots\cdots\cdots\cdots\cdots \\
M^{(i)} &= \frac{v_1}{\sigma_1^{(i)}} + \frac{v_2}{\sigma_2^{(i)}} + \cdots + \frac{v_n}{\sigma_n^{(i)}} + \frac{v_1'}{\sigma_{n+1}^{(i)}} + \frac{v_2'}{\sigma_{n+2}^{(i)}} + \cdots + \frac{v_{n'}'}{\sigma_{n+n'}^{(i)}},
\end{aligned}$$

die in Verbindung mit den beiden Gleichungen (8) die $n + n'$-Grössen v_1, v_2, ... v_n, v_1', v_2', ... $v_{n'}'$ bestimmen lassen. Da aber die Anzahl der Unbekannten nicht grösser als die der Gleichungen dabei sein darf, so muss die Bedingung:

$$n + n' \gtrless i + 2 \qquad (11)$$

bestehen, die die bekannte Phasenregel für den Fall der besondern Temperatur ausdrückt.

Die besondere Temperatur kann für dasselbe Körpersystem wohl mehrmals in verschiedenen Gebieten der Temperaturskala auftreten, wie dies bei den Tammannschen Versuchen mit Eis stattzufinden scheint. Es könnte wohl auch der Fall vorkommen, wo die besondere Temperatur und die entsprechende Wertspaltung von $\partial p / \partial \theta$ gar nicht zustande kommen. Dann scheint kein Grund vorhanden zu sein, die Möglichkeit der Vermehrung der Phasenanzahl über $i + 1$ vorauszusehen.

St. Jean de Luz, Juli 1905.

Einige Bemerkungen über das gegenseitige Verhalten des aufgelösten Stoffes und des entsprechenden Lösungsmittels.

Von

N. Schiller.

(Mit 2 Figuren im Text.)

Das Gesetz der Verminderung der Dampfspannung durch den osmotischen Druck lässt einige Schlüsse über den Zustand des flüssigen Lösungsmittels und über die Art der Verteilung des gelösten Stoffs in demselben ziehen. Die Formel, die das genannte Gesetz ausdrückt, weist nämlich darauf hin, dass die Verteilung des gelösten Stoffes in dem entsprechenden Lösungsmittel der der mitten in der Flüssigkeit schwimmenden Körperchen ähnlich zu sein scheint, und dass der gelöste Stoff nur die scheinbare Dichtigkeit des flüssigen Lösungsmittels ändert, indem er einen Teil des letztern aus dem durch die Lösung eingenommenen Volumenraum verdrängt, während die wahre Dichtigkeit des Lösungsmittels dabei ungeändert bleibt und der gleicht, die das Lösungsmittel in reinem Zustande besitzt. Die Änderung der wahren Dichtigkeit des Lösungsmittels kann nur als Folge der Dehnung auftreten, die der auf die Grenzoberfläche desselben wirkende osmotische Druck ausübt.

Bezeichnet man durch p_0 und p die Spannungen, die bei der gegebenen Temperatur der Dampf des Lösungsmittels besitzt, während das letztere entsprechend entweder in reinem Zustande sich befindet oder den gelösten Stoff enthält, durch σ_0 das spezifische Volumen des reinen Lösungsmittels, durch σ'' das des aus der Lösung sich ausscheidenden Dampfes, durch q den osmotischen Druck und durch k den Elastizitätskoeffizienten des reinen Lösungsmittels, so hat man bekanntlich:

$$\int_{p_0}^{p} \sigma'' dp - \sigma_0 (p - p_0 - q) + \frac{\sigma_0}{2k} (p - p_0 - q)^2 = 0 \text{ [1]}. \qquad (1)$$

[1]) Vgl. N. Schiller, Archives Néerlandaises (2) **4**, 525 (1901). Formel (131), wo $\pi = 0$ zu setzen ist. Auch Noyes, Diese Zeitschr. **35**, 707 (1900). W. Kistiakowsky, Journ. der russ. physik.-chem. Gesellsch. **29**, 273 (1897).

Dabei ist schon zu bemerken, dass das scheinbare spezifische Volumen des Lösungsmittels im oben angeführten Ausdruck (1) gar nicht vorkommt. Derselbe Ausdruck (1) gilt auch für den Fall, dass q irgend einen äussern, an der Trennungsoberfläche zwischen dem reinen Lösungsmittel und dessen Dampf wirkenden Druck bezeichnet.

Nun stelle man sich den folgenden Fall vor. Es sei AB (Fig. 1) die horizontale Oberfläche eines unter der Wirkung der Schwerkraft sich befindenden flüssigen Lösungsmittels. CD sei ein an seinen beiden Enden geöffnetes Rohr, das in die Flüssigkeit hineingetaucht und von aa ab, wo eine unbewegliche, nur für das Lösungsmittel durchdringliche Membran sich befindet, bis auf bb mit der Lösung eines Stoffes in derselben Flüssigkeit gefüllt ist. Durch den osmotischen Druck getrieben, steigt die Oberfläche bb der Lösung bis auf eine gewisse Höhe über die Oberfläche AB des reinen Lösungsmittels. Die Spannung des aus der Flüssigkeit sich ausscheidenden Dampfes nimmt unter der Wirkung der Schwere mit der Höhe über der Ebene AB ab, so dass ihr kleinerer Wert p am Niveau bb der Spannungsgrösse des aus der Lösung entstandenen Dampfes entspricht und ihr grösserer Wert p_0 am Niveau AB den Dampf des reinen Lösungsmittels charakterisiert.

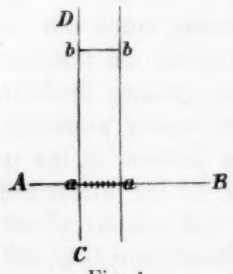


Fig. 1.

Die Druckverteilung wird im Innern des Dampfes auf der Höhe h über dem Niveau AB durch die Gleichung:

$$\frac{\partial p}{\partial h} = -\frac{1}{\sigma''} g \tag{2}$$

bestimmt, wobei σ'' das spezifische Volumen des Dampfes und g die Beschleunigung der Schwerkraft bedeuten. Bezeichnet man durch H den Abstand zwischen den Ebenen AB und bb, so folgt aus der Gleichung (2):

$$\int_{p_0}^{p} \sigma'' dp = -gH. \tag{3}$$

In ähnlicher Weise gilt die Gleichung:

$$\frac{\partial p}{\partial h} = -\frac{1}{\sigma'} g \tag{4}$$

für die Druckverteilung im Innern der Lösung, wobei σ' das spezifische Volumen der entsprechenden Flüssigkeit bezeichnet. Ist nun k' der Wert des Elastizitätskoeffizienten der Flüssigkeit, und bezeichnet σ_0' das spezifische Volumen der letztern unter dem Druck p_0, so hat man für den Druck p:

$$\sigma' = \sigma_0' - \frac{\sigma_0'}{k'}(p - p_0), \tag{5}$$

wobei σ_0' auch von der Konzentration der Lösung abhängen könnte, die infolge der Schwere auf verschiedenen Höhen verschieden ausfallen kann. Dementsprechend folgt aus der Gleichung (4):

$$\int_{p_0}^{p-q}\left[1 - \frac{1}{k'}(p - p_0)\right]dp = p - q - p_0 - \frac{1}{2k'}(p - q - p_0)^2 = -g\int_0^H \frac{dh}{\sigma_0'}, \tag{6}$$

oder, indem man die Grösse $\overline{\sigma_0'}$ so bestimmt, dass:

$$\int_0^H \frac{dh}{\sigma_0'} = \frac{1}{\overline{\sigma_0'}} H \tag{7}$$

sein muss, verwandelt sich die Gleichung (6) in:

$$\overline{\sigma_0'}(p - q - p_0) - \frac{\overline{\sigma_0'}}{2k'}(p - q - p_0)^2 = -gH. \tag{8}$$

Man erhält aus den beiden Gleichungen (8) und (3):

$$\int_{p_0}^{p} \sigma'' dp = \overline{\sigma_0'}(p - q - p_0) - \frac{\overline{\sigma_0'}}{2k'}(p - q - p_0)^2. \tag{9}$$

Da aber die eben erhaltene Gleichung (9) mit der (1) identisch sein muss, so muss auch:

$$k' = k \text{ und } \overline{\sigma_0'} = \sigma_0 \tag{10}$$

sein. Bezeichnet man durch P den Druck, den die im Rohre CD sich befindende schwere Flüssigkeit auf die Niveauoberfläche AB ausübt, so fordern die Bedingungen des hydrostatischen Gleichgewichts, dass:

$$P = p_0 + q - p \tag{11}$$

sei. Da aber aus den Gleichungen (6) und (10) man:

$$\begin{aligned} P &= g\int_0^H \frac{dh}{\sigma_0'} - \frac{1}{2k}(p - q - p_0)^2 \\ &= g\frac{H}{\sigma_0} - \frac{1}{2k}(p - q - p_0)^2 \end{aligned} \tag{12}$$

hat, so schliesst man, dass die Grösse von P dieselbe ist, wie im Falle, wo das Rohr CD mit dem reinen Lösungsmittel bis auf die Höhe H gefüllt würde, und ein negativer Druck q auf die obere freie Oberfläche bb der Flüssigkeit wirkte.

In bezug auf die Druckverteilung verhält sich also die Lösung, als ob der darin aufgelöste Stoff einem Schwarm frei schwimmender Kör-

perchen ähnlich wäre, die wohl wie Gasteilchen in dem Lösungsmittel sich bewegen. Durch die halbdurchdringliche Membran hindurch wird dabei nur der Druck des reinen Lösungsmittels übertragen. Der vom gelösten Stoff herrührende osmotische Druck wird aber durch solch eine Membran gehemmt.

Die oben angeführten Betrachtungen werden auch durch folgende Umstände bestätigt. Man stelle sich mehrere Lösungen vor, die sich nur durch verschiedene in demselben Lösungsmittel aufgelöste Stoffe voneinander unterscheiden. Mit den genannten Lösungen werden in der oben beschriebenen Weise offene Röhren gefüllt, die in das reine Lösungsmittel tauchen und durch passende halbdurchdringliche Membranen vom letztern abgegrenzt werden. Die Massenmengen der in den verschiedenen Röhren aufgelösten Stoffe werden so gewählt, dass der osmotische Druck überall derselbe und gleich q sei. Die Gleichheit der osmotischen Druckkräfte hat auch die Gleichheit der Dampfspannungen des Lösungsmittels über den verschiedenen obenerwähnten isotonischen Lösungen zur Folge. Dementsprechend müssen die Flüssigkeiten in allen Röhren auf derselben Höhe stehen. Füllt man nun noch ein offenes Rohr mit dem reinen Lösungsmittel, stellt man es zu den übrigen, und lässt man an der Oberfläche der sich darin befindenden Flüssigkeit einen negativen Druck q wirken, so steigt das reine Lösungsmittel im Rohre auf dieselbe Höhe hinauf, wie in den übrigen, und die Dampfspannung verkleinert sich über der emporgehobenen freien Flüssigkeitsoberfläche bis auf deren Grösse über dem Niveau der Lösungen. Obgleich die Flüssigkeitsdichtigkeiten in allen Röhren verschieden sind, müssen aber alle gleich hohen Flüssigkeitssäulen denselben Druck auf die untere freie Oberfläche AB des reinen Lösungsmittels ausüben, und zwar den, der von der durch den äussern negativen Druck q auf dieselbe Höhe gehobenen Säule des reinen Lösungsmittels ausgeübt wird.

Folgender Versuch könnte auch zur Demonstration der Druckübertragung durch eine halbdurchdringliche Membran dienen. Man stelle sich ein Gefäss AB (Fig. 2) vor, das durch eine unbewegliche halbdurchdringliche Membran mm in zwei Abteilungen geteilt wird. Die eine Abteilung A sei mit dem reinen Lösungsmittel gefüllt; die andere Abteilung B enthält die Lösung. Beide Abteilungen seien mit passenden Manometerröhren aa, bb, cc, dd versehen. Die Röhren aa und bb stehen in unmittelbarer Verbindung mit den in den entsprechenden Volumenräumen verteilten Flüssigkeiten. Die Röhren cc und dd werden mittels eines mit Quecksilber gefüllten Rohrschenkels

CD vom übrigen Volumenraum getrennt. Die Röhren aa und cc enthalten reines Lösungsmittel; die Röhren bb und dd enthalten die Lösung von derselben Konzentration wie in der Abteilung B. Um den Drang des reinen Lösungsmittels nach der Lösung ins Gleichgewicht zu bringen, müssen die Flüssigkeiten in den Röhren bb, cc und dd höher stehen als im Rohre aa. Die Flüssigkeitssäule bb drückt aber so, als ob sie aus dem reinen Lösungsmittel bestände; daher muss ihre Höhe dieselbe sein, wie die der Säule cc, wo das reine Lösungsmittel auf die Quecksilberoberfläche drückt. Die die Säule dd bildende Lösung drückt mit ihrem ganzen Gewicht auf die entsprechende Quecksilberoberfläche; daher muss die Höhe der genannten Säule niedriger sein als die der Säulen bb und cc, da die Dichtigkeit der Lösung grösser als die des reinen Lösungsmittels ist.

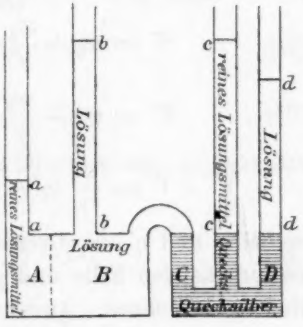


Fig. 2.

Die oben besprochenen Druckverhältnisse des Lösungen führen zu den weitern Schlussfolgerungen. Wäre der aufgelöste Stoff als eine Menge einzelner in das Lösungsmittel hineingedrängter Teilchen zu betrachten, so müsste das Volumen der Lösung bei Verdünnung der letztern durch Hinzuführung neuer Quantitäten reinen Lösungsmittels sich nur um den Volumeninhalt des letztern vergrössern, abgesehen von der durch die osmotische Dehnung verursachten Volumenänderung. Es sei nämlich w der wahre Volumenraum, den der aufgelöste Stoff in der Lösung einnimmt; m sei die Massenmenge des entsprechenden Lösungsmittels und σ dessen spezifisches Volumen in reinem Zustande, so wäre das Volumen V der Lösung durch die Gleichung:

$$V = w + m\sigma \tag{13}$$

zu bestimmen. Wird nun eine neue Massenmenge m' des Lösungsmittels der Lösung beigemischt, so verwandelt sich das Volumen der letztern in V', so dass: $V' = w + (m + m')\sigma$ (14)

und: $V' - V = m'\sigma$ (15)

ist. Nimmt man die Wirkung der osmotischen Dehnung auch in Betracht, so muss man beachten, dass, indem man durch σ_0 das spezifische Volumen des reinen Lösungsmittels unter dem Druck p_0 bezeichnet, die genannte Grösse σ_0 durch die Wirkung der Dehnung q in:

$$\sigma = \sigma_0 + \frac{\sigma_0}{k} q \tag{16}$$

verwandelt wird, wobei k den Elastizitätskoeffizienten des reinen Lösungsmittels bezeichnet. Ausserdem kann wohl das Volumen w durch den auf der Oberfläche der Lösung wirkenden Druck, den osmotischen Druck einberechnet, geändert werden. Dementsprechend müssen die Gleichungen (14) und (15) auf folgende Weise transformiert werden:

$$V = w_0 + \frac{w_0}{\gamma} q + m\sigma_0 + \frac{m\sigma_0}{k} q \tag{17}$$

$$V' = w_0 + \frac{w_0}{\gamma} q' + (m + m')\sigma_0 + \frac{(m + m')\sigma_0}{k} q' \tag{18}$$

$$V' - V = \frac{w_0}{\gamma}(q' - q) + m'\sigma_0 + \frac{m'\sigma_0}{k} q' + \frac{m\sigma_0}{k}(q' - q), \tag{19}$$

wobei q und q' die Grössen des osmotischen Druckes für die beiden entsprechenden Fälle und γ den Elastizitätskoeffizienten des aufgelösten Stoffes bezeichnen. Ausserdem bezeichnet w_0 den Wert von w für den Fall, wo der auf die Lösungsoberfläche wirkende Gesamtdruck, den osmotischen Druck einberechnet, gleich p_0 ist. Lässt man aber noch einen äussern positiven Druck auf die Grenzoberfläche der Lösung wirken, und macht man denselben dem entsprechenden osmotischen Druck q oder q' gleich und entgegengesetzt, so ergeben die Gleichungen (17)—(19):

$$\left.\begin{aligned} V = w_0 + m\sigma_0, \qquad V' = w_0 + (m + m')\sigma_0 \\ V' - V = m'\sigma_0. \end{aligned}\right\} \tag{20}$$

Das heisst: der Volumenzuwachs der Lösung erweist sich in diesem Falle der Volumenverminderung des unter dem Druck p_0 sich befindenden reinen Lösungsmittels gleich. Zu demselben Resultat ist der Verfasser auf einem andern Wege schon vorher gekommen[1]).

Das scheinbare spezifische Volumen σ' der Lösung werde durch die Definition:

$$\sigma'_{p_0+q} = \frac{V}{m} = \sigma_0 + \frac{w_0}{m} \tag{21}$$

in die nachfolgende Rechnung eingeführt, wobei der untere Index $p_0 + q$ bei der Bezeichnung σ'_{p_0+q} darauf hinweise, dass der von aussen angebrachte positive Druck $p_0 + q$ auf die Oberfläche der Lösung wirkt. Der Bezeichnung σ_0' entspreche der äussere Druck p_0, so dass:

$$\sigma'_{p_0+q} = \sigma_0' - \frac{\sigma_0'}{k'} q \tag{22}$$

zu setzen sei, wobei k' den Elastizitätskoeffizienten der Lösung bezeichne.

[1]) Vergl. N. Schiller, Drud. Ann. 8, 590 (1902), Formel (10).

Wird die Konzentration ζ der Lösung als:

$$\zeta = \frac{\mu}{m} \tag{23}$$

definiert, wobei μ die Massenmenge des aufgelösten Stoffes bezeichnet, so lässt sich die Gleichung (21) in die Form:

$$\sigma'_{p_0+q} = \sigma_0(1 + \lambda_0\zeta) \tag{24}$$

bringen, wobei:

$$\lambda_0 = \frac{w_0}{\mu\sigma_0}. \tag{25}$$

Führt man statt p_0 einen beliebigen äussern Druck π ein, so geht der Ausdruck (24) in den folgenden über:

$$\sigma'_{\pi+q} = \sigma_\pi + \frac{w_\pi}{m} = \sigma_\pi(1 + \lambda_\pi\zeta), \tag{26}$$

wobei:

$$\sigma_\pi = \sigma_0 - \frac{\sigma_0}{k}(\pi - p_0), \quad w_\pi = w_0 - \frac{w_0}{\gamma}(\pi - p_0), \tag{27}$$

und:

$$\lambda_\pi = \frac{w_\pi}{\mu\sigma_\pi} = \frac{\lambda_0\left(1 - \dfrac{\pi - p_0}{\gamma}\right)}{1 - \dfrac{\pi - p_0}{k}} = \lambda_0\left[1 + (\pi - p_0)\left(\frac{1}{k} - \frac{1}{\gamma}\right)\right]^{1)}, \tag{28}$$

indem man die höhern Potenzen von $\frac{1}{k}$ und $\frac{1}{\gamma}$ vernachlässigt.

Führt man die Werte von σ_π und λ_π aus den Formeln (27) und (28) in die Gleichung (26) ein, so erhält man:

$$\sigma'_{\pi+q} = \sigma_0(1 + \lambda_0\zeta) - \frac{\sigma_0}{k}(\pi - p_0) - \frac{\sigma_0\lambda_0}{\gamma}(\pi - p_0)\zeta. \tag{29}$$

Da aber anderseits:

$$\sigma'_{\pi+q} = \sigma_0'\left(1 - \frac{\pi + q - p_0}{k'}\right), \tag{30}$$

wobei nach den Gleichungen (22) und (24):

$$\sigma_0' = \sigma'_{p_0+q} + \frac{\sigma_0'}{k'}q = \sigma_0(1 + \lambda_0\zeta) + \frac{\sigma_0'}{k'}q \tag{31}$$

ist, so ergibt sich:

$$\sigma'_{\pi+q} = \sigma_0(1 + \lambda_0\zeta) - \frac{\sigma_0'}{k'}(\pi - p_0). \tag{32}$$

---

[1]) Vergl. loc. cit. Formel (13) und (20), wobei $\varrho = s_0\frac{k}{\gamma}$ zu setzen ist.

Vergleicht man die beiden Ausdrücke (29) und (32) miteinander, so erhält man:

$$\frac{\sigma_0}{k'} - \frac{\sigma_0}{k} = \frac{\sigma_0 \lambda_0}{\gamma} \zeta, \tag{33}$$

was mit der früher gefundenen Formel:

$$\frac{\sigma_0'}{k'} = \frac{\sigma_0}{k}(1 + \varrho\zeta)\,^{1}) \tag{34}$$

übereinstimmt, indem man $\varrho = \lambda_0 \frac{k}{\gamma}$ setzt.

Dürfte man die einzelnen Teilchen des aufgelösten Stoffs als unzusammendrückbar betrachten, so wäre $\gamma = \infty$ und folglich $\varrho = 0$ zu setzen.

---

[1]) Vergl. loc. cit. S. 591, Formel (17).

St. Jean de Luz, Juli 1905.

Beiträge zur Kenntnis der Halogensauerstoffverbindungen. I. und II.

Von

William Bray.

Inhalt:

Einleitung. — I. Methodik der Untersuchung von Zwischenreaktionen. — II. Die primäre Oxydation des Jodions. 1. Einleitung. 2. Jodatbildung bei der Oxydation von Jodion. 3. Kinetische Untersuchungen, eine Zusammenstellung. 4. Schluss.

Die vorliegenden Arbeiten, die auf Anregung und unter Leitung von Herrn Professor Dr. Luther ausgeführt wurden, sind durch die Erfahrung angeregt worden, dass sowohl die Oxydation der Halogenionen, wie die Reduktion der Halogensauerstoffsäuren des Typus HXO_3 keineswegs so verläuft, wie man zunächst zu erwarten geneigt sein könnte. Es mag nur auf den auffallenden Widerspruch hingewiesen werden, der zwischen dem Oxydationspotential der drei Halogensauerstoffsäuren und ihrer praktisch vorhandenen chemischen Oxydationswirkung besteht. Während nach Potentialmessungen die Stärke der drei Säuren als Oxydationsmittel in der Reihenfolge: Chlorsäure, Bromsäure, Jodsäure abnimmt, zeigt tatsächlich Jodsäure stärkere Oxydationswirkungen als Bromsäure, und diese wieder stärkere als Chlorsäure, d. h. die Oxydationsgeschwindigkeit nimmt in der umgekehrten Reihenfolge ab. Zur Erklärung der mannigfachen, hier vorliegenden Anomalien bleibt die Annahme von Zwischenreaktionen als einziger Ausweg übrig, und solche sind auch schon von vielen Autoren angenommen worden. Die Frage nach der Existenz und Art dieser Zwischenreaktionen war der leitende Gedanke dieser Arbeit.

I. Abhandlung.

Methodik der Untersuchung von Zwischenreaktionen.

Ehe auf die Beschreibung der experimentellen Ergebnisse eingegangen wird, mag eine kurze Erörterung eingeschaltet werden über die Grundsätze, die für die Charakterisierung und Wahl der Zwischen-

reaktionen entscheidend sind. Eine solche Erörterung erscheint um so notwendiger, weil hier der Willkür sonst Tür und Tor geöffnet sind, und es vor allem gilt, diese auf das Mindestmass zu beschränken. Bisher ist in dieser Richtung so viel gefehlt worden, dass die Annahme von Zwischenreaktionen überhaupt in ein schiefes Licht geraten ist.

Ich führe zunächst die Punkte an, die das Auftreten von Zwischenreaktionen nahelegen, bzw. für die Wahl der betreffenden Zwischenstufen massgebend sind, und zwar entspricht die Reihenfolge, in der ich sie anführe, ungefähr ihrer Beweiskraft.

1. Isolierung der Zwischenstufe. Ein Beispiel wird Art und Bedeutung dieses Punktes am besten beleuchten: hat man eine Reaktion $A \rightarrow C$, und gelingt es, durch geeignete Variation der Versuchsbedingungen einen Stoff B zu erhalten, der

1. quantitativ aus A entsteht,

2. unter den Versuchsbedingungen nicht aus C sich bilden kann, wohl aber

3. unter den Versuchsbedingungen der ursprünglichen Reaktion sich in C zu verwandeln vermag, so ist die Möglichkeit gegeben, B als die Zwischenstufe anzunehmen.

Zur Erläuterung mag noch hinzugefügt werden, dass das quantitative Entstehen von B deshalb notwendig ist, weil das spurenweise Auftreten von B ebensogut durch Nebenreaktionen verursacht sein kann.

Man wird natürlich nicht ohne Berücksichtigung der noch zu erwähnenden andern Gründe B als Zwischenstufe annehmen, sondern unter Umständen B_1. In diesem Falle wird man aber jedenfalls zeigen müssen, dass der Übergang von B_1 in B, bzw. B_1 in C unter den entsprechenden Versuchsbedingungen möglich ist. Unter allen Umständen bleibt die quantitative Isolation einer Zwischenstufe, bzw. eines Derivates derselben der sicherste Beweis dafür, dass eine Reaktion über eine Zwischenreaktion verläuft.

Bisher war nur von einer chemischen Isolation die Rede; es versteht sich von selbst, dass auch das Auftreten irgend welcher physikalischen Eigenschaft (Farbe, Rotation usw.) die Ausgangs- und Endstoffe nicht oder nicht in dem Masse besitzen, Zwischenprodukte qualitativ, unter Umständen auch quantitativ nachzuweisen gestattet.

2. Koppelung. Was hierunter zu verstehen ist, und wie die Koppelung zur „quantitativen" Bestimmung eines Zwischenproduktes führen kann, ergibt sich aus den Untersuchungen von Luther und Schilow[1]).

[1]) Diese Zeitschr. 46, 777 (1903).

Während eine nähere Erläuterung hierzu nicht nötig erscheint, ist eine solche bei einem speziellen Fall der Koppelung, der stöchiometrischen Gabelung, nicht zu umgehen. Unter „Gabelung" überhaupt kann man im einfachsten Falle nach einem Vorschlag von Herrn Prof. Dr. Luther die Erscheinung verstehen, dass bei der Reaktion zweier Stoffe mehrere Derivate des einen als Endprodukt auftreten; stöchiometrisch kann man die Gabelung dann nennen, wenn das Verhältnis der betreffenden Endprodukte eine kleine ganze Zahl ist, unabhängig von den Versuchsbedingungen (Temperatur, Konzentration usw.). Die Gabelung überhaupt kann durch zwei nebeneinander direkt verlaufende Reaktionen[1]) verursacht sein, deren Annahme aber bei der stöchiometrischen Gabelung auf Schwierigkeiten stösst. Man müsste ja dann voraussetzen, dass die zwei Reaktionen, die man schliesslich immer aufschreiben kann, vollständig gleichsinnig allen Änderungen der Versuchsbedingungen (Temperatur sowohl wie Konzentration usw.) folgen, was äusserst unwahrscheinlich ist. Hier hilft auch nur die Annahme eines Zwischenstoffs[2]), wie ein spezielles schematisches Beispiel zeigt: Es erfolge die Gesamtreaktion zwischen dem Stoff A und dem sich gabelnden, im Überschuss vorhandenen Stoff B nach der Gleichung:

$$A + B = A_1 + B_1 + B_2.$$

Als eine mögliche Erklärung des konstanten Verhältnisses von B_1 zu B_2 kann man folgende Reaktionsfolgen ansetzen:

1. $A + B = A_x + B_1$.

2. $A_x + B = A_1 + B_2$, wo A_x der hypothetische Zwischenstoff ist. Da in der ersten Reaktion A vollständig verschwindet, B_1 vollständig entsteht, in der zweiten A_x vollständig verschwindet, B_2 vollständig entsteht, erhellt die Konstanz des Verhältnisses als eine notwendige. Dass in jedem andern Schema das Gleiche sich ergibt, lässt sich leicht übersehen.

3. Kinetische Versuche. Wenn die Ordnung der Reaktion in bezug auf eine der reagierenden Substanzen anders ist, als sie es

[1]) Siehe u. a. die von Hollemann (Diese Zeitschr. **31**, 79. 1899) untersuchte (langsame) Bildung der isomeren Nitrobenzoesäuren; hier liegen die Erscheinungen vor, dass das nicht einfache Verhältnis der Konzentrationen der Derivate des sich gabelnden Stoffes unabhängig von den Ausgangskonzentrationen und der Zeit ist, sich aber mit der Temperatur ändert. Die Annahme von Zwischenreaktionen ist in diesem Fall nicht nötig (vergl. ferner Wegscheider, Diese Zeitschr. **30**, 599 (1899) und **34**, 290 (1900)).

[2]) Slator hat diese Annahme gleichfalls diskutiert: Diese Zeitschr. **45**, 553 (1903).

unter Anwendung des van't Hoffschen Exponentengesetzes[1]) auf die Bruttogleichung zu erwarten ist, kann man das Auftreten einer Zwischenreaktion annehmen. Kinetische Versuche sind deshalb vor allem von Bedeutung, weil sie die Zahl der möglichen Zwischenstufen einschränken.

Noch ein zweiter Punkt, bei dem kinetische Versuche auf Zwischenreaktionen zu schliessen erlauben, ist erwähnenswert: nämlich dann, wenn durch die Reaktionsprodukte eine Verzögerung der Reaktion eintritt, auch wenn diese noch weit vom Gleichgewicht entfernt ist[2]). Selbstverständlich gilt dies nicht, wenn die Konzentration der Ausgangsstoffe durch Komplexbildung mit den Endprodukten verringert wird.

Man kann drittens auch auf eine andere Weise aus kinetischen Versuchen auf das Vorhandensein von Zwischenreaktionen schliessen; es ist eine empirische Tatsache, dass durchweg die Ordnung einer Reaktion bezüglich der einzelnen reagierenden Substanzen eine kleine Zahl (selten grösser als 3) ist. Deshalb ist es wahrscheinlich, dass eine chemische Reaktion mit grössern Koeffizienten sich in mehrere einfache wird zerlegen lassen.

4. Analogiegründe. Schliesslich lässt sich noch ein Prinzip anwenden, das zwar für die Annahme von Reaktionen überhaupt nur mit äusserster Vorsicht benutzt werden darf, das aber bei der Wahl der Zwischenstufen als guter, ja notwendiger Leitfaden dienen kann. Denn ohne seine Anwendung wird es in den seltensten Fällen gelingen, bei der Betrachtung einer einzigen Reaktion eine bestimmte Zwischenstufe zu wählen. Man darf nämlich vermuten, dass ähnliche Stoffe unter ähnlichen Bedingungen ähnlich reagieren werden, und wird also, ähnliche Reaktionen verwandter Stoffe und andere Reaktionen desselben Stoffes in Betracht ziehend, womöglich ähnliche oder dieselben Zwischenstufen annehmen. Durch solche vergleichende chemische Statik und Kinetik wird man, wenn hinreichendes Versuchsmaterial gesammelt und klassifiziert worden ist, sichere Voraussetzungen über den Verlauf chemischer Reaktionen machen können.

Es soll nochmals betont werden, dass alle solche Analogieschlüsse experimentell geprüft werden müssen, und dass sämtliche erwähnten Punkte im Einklang miteinander stehen müssen, ehe von der „reellen"

[1]) Siehe auch Slator (loc. cit. 548).

[2]) Ein solcher Fall tritt in dem allgemeinen Schema von Brunner:

$$\text{I.}\quad mA + m'A' = pB + p'B'$$
$$\text{II.}\quad nB + n'A'' = qC + q'C'.$$

(Diese Zeitschr. **52**, 89. 1905) ein, wenn B' und C' identisch, und Reaktion I. sehr rasch im Verhältnis zu Reaktion II. stattfindet.

Existenz eines bestimmten Zwischenstoffes gesprochen werden darf. Von dieser Auffassung aus sind die von mir gewählten Zwischenstufen vorläufig als durchaus hypothetisch anzusehen; denn das vorhandene Versuchsmaterial ist noch nicht so gross, dass man daran prüfen könnte, wie weit eine eingeführte Zwischenreaktion sich bewährt.

In der nachfolgenden Untersuchung werden sich Beispiele genug der Anwendung der eben aufgestellten Prinzipien ergeben, und man wird erkennen können, dass sich die Annahme bestimmter Zwischenreaktionen durchführen lässt und zu experimentellen „Gesetzen" führt. Besonders wird der unter Punkt 4 erwähnte Grundsatz geprüft werden, ob ähnliche Reaktionen eines Stoffes die Existenz derselben Zwischenstufe vorauszusetzen gestattet, und demgemäss wird die Oxydation des Jodions und die Reduktion des ClO_2 in verschiedenen Reaktionen betrachtet werden. Es zeigte sich in der Tat, um ein Hauptergebnis der Arbeit vorwegzunehmen, dass eine primäre[1]) Oxydation des Jodions zu unterjodiger Säure und eine primäre Reduktion des Chlordioxyds zu chloriger Säure eine grosse Reihe von Beobachtungen auf das glücklichste verknüpft und erklärt.

II. Abhandlung.

Die primäre Oxydation des Jodions.

§ 1. Einleitung.

Jodion wird bekanntlich zu Jod und Jodat oxydiert. Über den Verlauf der primären Reaktionen sind bis jetzt nur zwei Annahmen gemacht worden, nämlich, dass in einigen Reaktionen Jod, und dass in andern Hypojodit primär entsteht. Die Annahme einer Hypojoditbildung ist nötig, um die Ergebnisse einiger kinetischer Versuche zu erklären. Die primäre Jodbildung ist von Seliwanow[2]) und von Förster und Gyr[3]) angenommen worden auf Grund ihrer Untersuchungen über Jodatbildung.

Ich habe die Untersuchungen von Förster und Gyr über die Oxydationen von Jodion zu Jodat fortgesetzt und habe gefunden, dass Jodat nicht primär bei der Oxydation von Jodion entsteht (§ II). Die

[1]) Unter einer primären wird stets die erste Reaktion oder Zwischenreaktion verstanden, die auf Grund der vorhergenannten Grundsätze anzunehmen ist.

[2]) Ber. d. d. chem. Ges. **25**, 3617 (1892); **26**, 985 (1893); **27**, 1012 (1894) und Diese Zeitschr. (Referat) **23**, 554 (1897).

[3]) Zeitschr. f. Elektrochemie **9**, 1 (1903).

Annahme einer Hypojoditbildung gibt indessen eine ebenso gute Erklärung für diese Reaktionen, wie die Annahme der primären Jodbildung.

In § III werden die Resultate früherer kinetischer Untersuchungen über die Oxydation von Jodion zu Jod diskutiert. Die Annahme der Bildung der Hypojoditstufe ist bei einigen Reaktionen vielleicht die einzig plausible Erklärung und stimmt in den andern Fällen mit den Resultaten gut überein.

Eine mögliche Ausnahme dieser Theorie, dass Jodion immer primär zu Hypojodit oxydiert wird, ist in § IV, 1 angegeben, nämlich die Reaktion zwischen Eisensalzen und Jodion.

Auf Grund dieser Resultate und des Analogieprinzips (siehe Abh. I) ist angenommen worden, dass Jodion in seinen Reaktionen mit sauerstoffhaltigen Oxydationsmitteln primär zu Hypojodit, resp. zu unterjodiger Säure[1]) oxydiert wird.

§ II. Jodatbildung bei der Oxydation von Jodion.

1. Jodat entsteht aus der Oxydation von Jodion in den Reaktionen mit Kaliumperjodat und mit Kaliumpermanganat, und neben Jod in den Reaktionen mit unterchloriger Säure und mit Ozon.

Förster und Gyr haben am Ende ihrer Untersuchung über die momentane Hydrolyse des Jods:

$$J_2 + 2\,OH' \rightleftarrows JO' + J' + H_2O \qquad (1)$$

und die verhältnismässig langsame Jodatbildung in dieser Jod-Hypojodit-Alkalilösung:

$$3\,JO' \rightarrow JO_3' + 2\,J'$$

folgendes allgemeine Schema für die Oxydation von Jodion zu Jodat aufgestellt:

(Primäre Reaktion) Oxydans + Jodion = Jod + Oxydans (red.) + Alkali[2])
(momentane „) $J_2 + 2\,OH' \rightleftarrows JO' + H_2O$
(langsame „) $3\,JO' = JO_3' + 2\,J'$.

[1]) In dieser Abhandlung wird kein Unterschied zwischen der primären Bildung von Hypojodit und von unterjodiger Säure gemacht. Wie aus § III ersichtlich sein wird, scheint eine Unterscheidung durch die Bestimmung der Reaktionsordnung in bezug auf $H^{\cdot}$-Ion möglich zu sein. Da wir aber über die Wirkungsweise des Wasserstoffions so gut wie nichts wissen, ist vorläufig nicht versucht worden, diese Unterscheidung durchzuführen.

[2]) Förster und Gyr haben den offenbar nicht allgemein gültigen Schluss gezogen, dass bei der Wirkung eines neutralen Oxydationsmittels auf Jodion Jod und Alkali zu gleicher Zeit entstehen müssen. Die Reaktionen mit $Fe^{\cdot\cdot\cdot}$, $S_2O_8^{\cdot\cdot}$ usw. zeigen, dass dies nicht nötig ist, sondern nur von der Säureempfindlichkeit der Reaktion abhängig ist. Vergl Luther, Diese Zeitschr. **30**, 653 (1899).

Der Hauptbeweis beruht auf der Isolierung der Jodion → Jodstufe der Reaktion zwischen Kaliumperjodat und Jodion. Jodat wird in einer schwachsauren Lösung (Natriumbicarbonat + Kohlensäure), wo die OH'-Konzentration und folglich auch die JO'-Konzentration einen bestimmten kleinen Wert nicht übersteigen können, nicht gebildet.

Ich habe die andern bekannten Reaktionen, wo Jodion zu Jodat oxydiert wird, weiter untersucht und habe die Theorie, dass Jodat nur in einer Folgereaktion durch die Zersetzung von Hypojodit gebildet wird, bestätigt gefunden. Charakteristisch für alle die Reaktionen, wo der primäre Vorgang rascher verläuft als die Zersetzung von Hypojodit, ist die Entstehung von freiem Jod (Trijodion J_3') am Anfang der Reaktion und das Abnehmen seiner Konzentration während des Verbrauchs des JO'-Ions im Verlauf der Reaktion. Diese Erscheinung, und im allgemeinen der ganze Verlauf dieser Reaktionen werden durch folgendes Schema:

Primäre Reaktion: Oxydans $+ J' =$ $JO' +$ Oxydans red.
Folgereaktion: $3JO' = JO_3' + 2J'$

ebenso gut erklärt, wie durch das von Förster und Gyr vorgeschlagene. Ausser der im Schema angeführten langsamen Folgereaktion findet eine momentane Folgereaktion zwischen JO' und dem vorhandenen J' statt, welche zu dem Gleichgewicht:

$$JO' + J' + H_2O \rightleftarrows J_2 + 2\,OH'$$

führt. Der Verbrauch des Hypojodits bei der Jodatbildung muss dann, wie leicht ersichtlich ist, die oben erwähnte Abnahme des freien Jods während der Reaktion bewirken. Die Menge des Jods, welche nach vollständigem Verlauf der Gesamtreaktion vorhanden bleibt, ist von der „Säureempfindlichkeit" der Reaktion oder der zugesetzten H'-Menge abhängig. Ich habe diesem Schema für die Jodatbildung den Vorzug gegeben, weil es, im Gegensatz zu dem Förster und Gyrschen (wie unten ausgeführt wird) mit den kinetischen Untersuchungen über die Oxydation des Jodions in Übereinstimmung steht.

Der Beweis, dass die Oxydation von Jodion zu Jodat in den untersuchten Reaktionen nicht direkt stattfand, wurde auf ähnliche Weise wie von Förster und Gyr geführt. Er gründet sich erstens auf die Tatsache, dass kein Jodat, sondern nur Jod in einer Natriumbicarbonat-Kohlensäure- oder in einer Borsäurelösung entstand, und zweitens, dass die Jodatbildung in der Reaktion mit Jodion (ohne Säurezusatz) langsam stattfindet. Da die primäre Reaktion momentan stattfindet, ist letztere Tatsache auf den langsamen Verlauf der Reaktion: $3JO' \rightarrow JO_3' + 2J'$ zurückzuführen.

Das Ausbleiben der Jodatbildung in einer sauren Lösung beruht auf der Tatsache, dass das Gleichgewicht (1) in einer sauren Jodionlösung so weit zugunsten des Jods verschoben wird, dass die Lösung praktisch kein Hypojodit enthält, und die folgende Reaktion praktisch vollständig ist:

$$JO' + J' + 2H^{\cdot} \rightarrow J_2 + H_2O.$$

Es wurde experimentell bewiesen, dass in einer Bicarbonat—Kohlensäure- oder in einer Borsäurelösung von Jodkalium weder die Reaktion: $3J_2 + 6(OH)' = JO_3' + 5J' + 3H_2O$,

noch die entgegengesetzte Reaktion:

$$HJO_3 + 5HJ = 3J_2 + 3H_2O$$

mit merklicher Geschwindigkeit stattfanden[1]). Folglich war die Möglichkeit gegeben, durch Zusatz einer schwachen Säure die Konzentration des Jodats in der Lösung zu jeder Zeit zu bestimmen[2]). Zuerst wurde eine Natriumbicarbonat—Kohlensäurelösung gebraucht und später eine Borsäurelösung, welche ein wenig Borax enthielt.

Das Hypojodit in der Lösung reagierte auf Zusatz dieser Säure mit Jodion und bildete Trijodion. Nach der Bestimmung des „freien"[3]) Jods mit Thiosulfat („erste Titration") wurde Schwefelsäure hinzugefügt und die Menge des in Freiheit gesetzten Jods bestimmt („zweite Titration"). Letztere gab ein direktes Mass für die Jodatmenge in der Lösung.

Es wird im folgenden Paragraph gezeigt werden, dass die Titration von Jod mit Thiosulfat in einer Bicarbonat—Kohlensäurelösung bei Anwesenheit von KJ genaue Resultate gibt. Desgleichen wurde gefunden, dass die Titration in einer Borsäurelösung genau ist. Daher ergab die erste Titration die Summe des freien Jods und des Hypojodits in der Lösung.

Demnach ergibt die

erste Titration: Jod + Hypojodit,
zweite Titration: Jodat.

Zu fast allen Versuchen wurde eine 0·1-norm.[4]), gegen Kaliumbichromat eingestellte Thiosulfatlösung verwendet.

---

[1]) Vergl. Sammet, Diese Zeitschr. **53**, 641 (1905).

[2]) E. L. C. Förster, Journ. Phys. Chem. **7**, 640 (1903) hat Ammoniumbicarbonat angewendet.

[3]) d. h. mit $Na_2S_2O_3$ titrierbaren.

[4]) Im folgenden ist die Bezeichnung „normal" in dem üblichen titrimetrischen (alkalimetrischen oder oxydimetrischen) Sinne zu verstehen. Der Ausdruck „molar", den ich bei Konzentrationsangabe vorzugsweise gebraucht habe, bedeutet die Anzahl Formelgewichte (in Grammen), welche zu einem Liter gelöst worden sind.

2. Titration mit Thiosulfat in einer Bicarbonatlösung.

Es wurde durch mehrere Versuche festgestellt, dass die Bestimmung von Jod mit Thiosulfat in einer bicarbonathaltigen Jodkaliumlösung hinreichend genaue Resultate gibt (vgl. die folgenden Versuche b und c), wenn die Lösung mit Kohlensäure gesättigt ist. Ein kleiner Fehler wurde in verdünnten Jodkaliumlösungen gefunden, doch konnte derselbe in 0·1-norm. *KJ*-Lösung vernachlässigt werden.

Diese Titrationsmethode ist oft als unbrauchbar bezeichnet worden[1]). Offenbar sind derartige Angaben auf den Umstand zurückzuführen, dass Bicarbonatlösungen angewendet wurden, in welchen, infolge des leichten Entweichens von CO_2, das Hydroxylion eine beträchtliche Konzentration besass (vgl. Versuche d und e). Diese Frage ist erst von Förster und Gyr aufgeklärt worden, und Versuche d und e sind bloss Widerholungen ihrer Versuche. Sie haben aber das freie Jod (ursprüngliches Jod + Hypojodit) mit arseniger Säure titriert, daher schien die weitere Untersuchung, ob die Titration mit Thiosulfat in einer mit CO_2 gesättigten Lösung genaue Resultate liefert, wünschenswert.

Um festzustellen, ob eine Bicarbonatlösung mit CO_2 gesättigt war, d. h. ob die Lösung sauer oder alkalisch reagierte, erwies sich Phenolphtaleïn als ein sehr geeigneter Indikator. Gegen diesen Indikator verhielt sich eine mit CO_2 gesättigte Lösung sauer, eine ungesättigte dagegen alkalisch. Im letzten Fall, d. h. wenn eine Probe der Lösung mit dem Indikator eine Rotfärbung gab, wurden einige Tropfen Schwefelsäure hinzugefügt und die Lösung gut umgeschüttelt.

Nach der Tabelle der Farbenumschläge von Salm[2]) muss deshalb die Konzentration des Wasserstoffions grösser als 1×10^{-8} sein, bevor die Titration mit Thiosulfat (in Anwesenheit von etwa 0·1-norm. *KJ*) ausführbar ist.

Die Resultate einiger Versuche sind im folgenden angegeben.

Eine Lösung von Jod in Jodkalium wurde unter verschiedenen Bedingungen mit Thiosulfat titriert.

a. Die gewöhnliche Titration in neutraler Lösung 10 ccm Jodlösung = 9·30 ccm $^1/_{10}$-norm. Thiosulfat ($Na_2S_2O_3$ in 10 Litern). 3 Versuche.

b. In einer mit CO_2 gesättigten Bicarbonatlösung, welche ca. 0·03-norm. in bezug auf Jodion war, wurden (nach 15 Minuten) 9·25, resp. 9·27 anstatt 9·30 ccm gebraucht.

c. Bei einer Bicarbonat-Kohlensäurelösung, welche 0·1-norm. in

[1]) Z. B. Burchard, Diese Zeitschr. **2**, 798 (1888).

[2]) Zeitschr. f. Elektrochemie **10**, 341 (1904).

bezug auf Jodkalium war, wurde die richtige Menge von 9·30 ccm verbraucht.

d. In einer Bicarbonatlösung, welche Phenolphtaleïn rot färbte, d. h. schwach alkalisch war, wurde die gleiche Jodmenge zugesetzt und sofort titriert. Es wurden 8·70, 8·85, 8·70 anstatt 9·30 ccm gebraucht. Hinzufügen von Schwefelsäure nach der Titration bewirkte keine Jodausscheidung, ein Beweis dafür, dass keine Jodatbildung stattgefunden hatte.

e. Die Titration (a) wurde in Gegenwart einer kleinen Alkalimenge wiederholt.

Die Titration ergab:

vorgenommen:

	1. nach einer Minute:	2. nach einer Stunde:	
nach Säurezusatz = (Jodat)	3·7 1·9	1·5 7·65	ccm $^1/_{10}$-norm. Thiosulfat
Zusammen	5·6	9·15	
theoretisch	9·30	9·30	
Die Differenz =	3·7	0·15	

ist der Fehler, welcher durch die Anwesenheit von Alkali verursacht worden ist.

Diese Fehler in 1. und 2. können nur durch die Annahme erklärt werden, dass etwas Thiosulfat zu Sulfat anstatt zu Tetrathionat oxydiert wird. Zwei Reaktionen sind in der alkalischen Lösung möglich:

1. Die Hydrolyse von Tetrathionat, wobei Thiosulfat und Sulfit gebildet wird, und die Oxydation des letztern zu Sulfat[1]).

2. Eine Reaktion zwischen Thiosulfat und Hypojodit, in welcher das Thiosulfat zu Sulfat oxydiert wird[2]).

Da die Hydrolyse in 1. ein langsamer Vorgang ist, so hat die zweite Erklärung mehr Wahrscheinlichkeit für sich.

Die verschiedenen von mir untersuchten Reaktionen, welche zu Jodatbildung führen, werden in den folgenden Paragraphen beschrieben. Zunächst soll — der Vollständigkeit halber — der Verlauf der Reaktion zwischen Kaliumperjodat und Kaliumjodid angegeben werden, obgleich ich diese Reaktion nicht experimentell untersucht habe.

3. In der Reaktion zwischen Kaliumperjodat und Kaliumjodid in neutraler Lösung wird Jodat durch Reduktion des Perjodats und auch durch Oxydation des Jodions gebildet, nach der Gleichung:

[1]) Thatcher, Diese Zeitschr. **47**, 669 (1904).

[2]) Förster und Gyr, loc. cit.

$$3JO_4' + J' = 3JO_3' + JO_3'.$$

Bei der Mischung der Lösungen wird etwas Jod sofort in Freiheit gesetzt, wobei die Lösung alkalisch wird und gleichzeitig JO' entsteht; die Jodmenge, welche von der JO'-Konzentration abhängig ist, nimmt mit der Zeit ab[1]). Die Reaktion ist praktisch eine vollständige.

In einer Bicarbonat-Kohlensäurelösung wird das Jodion quantitativ zu Jod und nicht zu Jodat oxydiert[2]). Die Gleichung ist:

$$JO_4' + 2J' + 2H' = JO_3' + J_2 + H_2O.$$

Förster und Gyr haben daraus gefolgert, dass die Jodatbildung auf die gleichzeitige Anwesenheit von Jod und Alkali, d. h. von Hypojodit zurückzuführen ist. Nach der eben mitgeteilten Auffassung habe ich für die Reaktion folgendes Schema angenommen:

Primäre Reaktion (rasch): $3[JO_4' + J' = JO_3' + JO']$.

Folgereaktion (wenig rasch): $3JO' = JO_3' + 2J'$.

Diese beiden Reaktionen geben die obige Reaktion:

$$3JO_4' + J' = 4JO_3'.$$

4. Die Reaktion $MnO_4' + J'$.

Nach Pean de Saint-Gilles[3]) und Reinige[4]) findet zwischen Kaliumpermanganat und Jodkalium in neutraler Lösung folgende Reaktion quantitativ statt:

$$2KMnO_4 + KJ + H_2O = KJO_3 + 2MnO_2 + 2KOH,$$

oder: $$2MnO_4' + J' + H_2O = JO_3' + 2MnO_2 + 2OH'.$$

Beim Zusatz von Permanganat zu einer Jodionlösung verschwindet die Permanganatfarbe sofort, und Jod wird in Freiheit gesetzt, doch nimmt die Farbe des Jods schnell ab.

Folgende Versuche zeigen, dass die Jodatbildung keine Momentanreaktion ist. Es wurden in jedem Versuche (Tabelle 1):

zu 40 ccm einer 0·12-norm. Jodkaliumlösung

20·1 ccm einer 0·1-norm. Permanganatlösung

($KMnO_4$ in 50 Litern) hinzugefügt, welche mittels saurer KJ-Lösung gegen die Thiosulfatlösung eingestellt war. Die Zeit zur Mischung der Lösungen erforderte 30 Sekunden. Nach bestimmten Zeiten (erste Kolonne) wurde eine Borsäurelösung zugegeben, das freie Jod titriert („erste Titration"), und nach dem Abfiltrieren des Manganperoxyds das

---

[1]) Pechard, Compt. rend. **130**, 1705 (1900).

[2]) Müller und Friedberger, Ber. d. d. chem. Ges. **35**, 2655 (1902).

[3]) Zeitschr. f. analyt. Chemie **1**, 222 (1862).

[4]) Zeitschr. f. analyt. Chemie **9**, 39 (1870).

Jodat in der Lösung durch Ansäuern und darauf folgende Titration mit Thiosulfat bestimmt. Das Titrieren des Jods (erste Titration) in Gegenwart von MnO_2 ist nach etwas Übung leicht durchführbar, da das MnO_2 zu Boden sinkt.

Der Versuch in Tabelle 2 unterscheidet sich von den andern durch Zusatz von 180 ccm Wasser zu der KJ-Lösung, bevor die $KMnO_4$-Lösung zugegeben wurde.

Tabelle 1.

Anfangskonzentrationen $^1/_{149{\cdot}2}$-molares $KMnO_4$, $^1/_{12}$-molares KJ.
Volumen = 60·1 ccm.

Zeit in Minuten	Erste Titration = (Jod + Hypojodit)	Zweite Titration = Jodat	Gesamttitration	
a. 0	2·3 ccm	9·7 ccm	12·0 ccm	
b. $^1/_4$	1·2 „	10·7 „	11·9 „	$^1/_{10}$-norm.
c. $^3/_4$	0·7 „	11·0 „	11·7 „	
d. 2	0·25 „	11·5 „	11·75 „	Thiosulfat
e. 60	0·05 „	11·65 „	11·7 „	

Es folgt, dass die Jodatbildung eine sehr rasche ist (etwa 80 % in 30 Sekunden). Sie ist aber keineswegs eine momentan verlaufende Reaktion, wie die Zunahme des Jodats in der Tabelle zeigt. Die Tatsache, dass die Gesamttitration 12·0 und nicht 20·1 ist[1]), bedeutet, dass MnO_4 praktisch quantitativ zu MnO_2 und nicht zu $Mn^{\cdot\cdot}$ reduziert wird. Bei dem raschen Filtrieren ging immer etwas Jodat verloren.

Tabelle 2.

Der Einfluss der Verdünnung.

Konzentration: $^1/_{597}$-molares $KMnO_4$, $^1/_{48}$-molares KJ.
Volumen 240 ccm.

Zeit in Minuten	Erste Titration	Zweite Titration	Gesamttitration
f. 0	4·1	7·9	12·0

Folglich nimmt die Bildungsgeschwindigkeit des Jodats mit der Verdünnung ab.

Es wurde nun weiter bewiesen, dass in einer sauren Lösung kein Jodat entsteht (Tabelle 3).

Eine Borsäure-Boraxlösung, welche sauer gegen Phenolphtaleïn reagierte, wurde zu der Jodkaliumlösung gegeben, bevor das Permanganat zugesetzt wurde. Die Versuche wurden in ähnlicher Weise wie früher durchgeführt, nur wurde in Versuchen a., b. und c. der MnO_2-Niederschlag zu einer KJ-Lösung gegeben, und nach Ansäuern mit

[1]) Wie man vielleicht aus der Titerstellung des Permanganats mit KJ vermuten könnte.

Schwefelsäure sein Oxydationswert bestimmt. In d. wurde nach Zusatz von etwas Thiosulfat, ohne zu filtrieren, angesäuert und titriert. Die Differenz zwischen der angewendeten $KMnO_4$-Menge und der berechneten Gesamttitration ist in der letzten Kolonne angegeben. Alle Titrationsresultate sind in ccm 0·1-norm. Thiosulfats ausgedrückt.

Tabelle 3.

Reaktion in Borsäurelösung.

Volumen etwa 60 ccm.

Nr.	$KMnO_4$-Menge = ccm 0·1-norm. Thiosulfat	KJ-Konzentration	Erste Titration = Jod + Hypojodit	Jodat	MnO_2	Gesamt-Titration	Differenz
a.	19·6	0·08	11·6	0	7·6	19·2	
b.	20·0	0·08	11·9	0	7·8	19·7	
c.	20·1	0·2	12·6	0	7·4	20·0	0·1
d.	14·95	0·08	(6·0)	—	—	14·93	0·0

Diese Versuche zeigen, dass kein Jodat in der Borsäurelösung entsteht, und ferner, dass die Anwesenheit von Tetrathionat[1]) während der Reduktion von MnO_2 keinen Fehler verursacht (da die Differenz in d. = 0 ist), und dass das Titrieren von Jod mit Thiosulfat in einer Borsäurelösung möglich ist, da die Differenzen in c. und d. kleine sind. In den Versuchen a. und b. musste das Resultat der „Gesamttitration" infolge der dort angewendeten Versuchsmethode zu klein ausfallen.

Die Resultate beweisen auch, dass die Hauptreaktion in einer Borsäurelösung eine Reduktion des Permanganats zu MnO_2 ist:

$$MnO_4' + 3J' + 4H^{\cdot} = MnO_2 + 3J + 2H_2O.$$

Beim Zusatz von Schwefelsäure findet die weitere Reduktion zu $Mn^{\cdot\cdot}$ statt:

$$MnO_2 + 2J' + 4H^{\cdot} = Mn^{\cdot\cdot} + J_2' + 2H_2O.$$

Diese letztere Reaktion ist in Borsäurelösungen, in welchen die Jodionkonzentration gross ist (wie in Versuch c.) nicht zu vernachlässigen. Die beiden Reaktionen zusammen ergeben die Reaktion, welche in einer Schwefelsäure-Jodkaliumlösung stattfindet:

$$MnO_4' + 5J' + 8H^{\cdot} = 5J + Mn^{\cdot\cdot} + 4H_2O.$$

Die vorhergehenden Resultate haben bewiesen, dass eine direkte Oxydation des Jodions zu Jodat nicht stattfindet. Nach dem oben angegebenen Schema für die Oxydation von Jod, und dem Schema von

[1]) Der Fehler ist aber gross, wenn Thiosulfat während der Reaktion vorhanden ist. Derselbe Fehler wurde bei Anwesenheit von Thiosulfat während der Reaktion zwischen MnO_4' und HJ beobachtet.

Scrabal[1]) für die Reduktion des Permanganats, ist anzunehmen, dass die primäre Reaktion:

$$\text{(rasch)} \quad MnO_4' + 2J' = MnO_2' + 2JO'$$

ist, und dass die Folgereaktionen:

$$\text{(rasch)} \quad MnO_4' + 3MnO_2' + 2H_2O = 4MnO_2 + 4OH',$$

$$\text{(langsam)} \quad 3JO' = JO_3' + 2J' \text{ sind.}$$

5. Die Reaktion $HClO + J'$.

Die Reaktion zwischen unterchloriger Säure und einer neutralen Jodionlösung findet, wie Versuche von E. und B. Klimenko[2]) gezeigt haben, innerhalb gewisser Grenzen nach folgender Gleichung statt:

$$6HClO + 7KJ = 3J_2 + KJO_3 + 6KCl + 3H_2O$$

oder:

$$6HClO + 7J' = 3J_2 + JO_3' + 6Cl' + 3H_2O.$$

Sie haben folgenden „Mechanismus" für die Reaktion angenommen:

$$6HClO + 4KJ = 3KJO + KJO_3 + 6HCl,$$

$$3KJO + 3KJ + 6HCl = 6KCl + 3H_2O + 3J_2.$$

Seliwanow[3]) hat die Richtigkeit dieser Erklärung für die Entstehung des Jodats bestritten. Er fand, dass das Verhältnis zwischen Jodat und Jod ein variables war. Die Jodatmenge nahm mit der Temperatur zu und mit steigender Jodkaliumkonzentration ab. Er beobachtete, dass immer Alkali neben Jod gebildet wurde, und schrieb als erste Gleichung:

$$HClO + 2KJ = J_2 + KCl + KOH.$$

Die Entstehung des Jodats in der Folgereaktion zwischen Jod und Alkali würde seine Resultate völlig erklären.

Die ausführlichen Resultate von E. Klimenko[4]) zeigen auch, dass die Jodatmenge mit zunehmender Jodkaliumkonzentration abnimmt; er hat aber die Theorie von Seliwanow nicht berücksichtigt. Ein Vergleich der zwei Theorien zeigt, dass die von Klimenko angenommene primäre Gleichung nicht möglich ist. Diese Reaktion, in welcher Jodion teilweise zu Hypojodit und teilweise zu Jodat oxydiert wird, gibt uns ein Beispiel einer stöchiometrischen Gabelung (siehe Einleitung). Man muss zu ihrer Erklärung andere Zwischenreaktionen annehmen. Eine primäre Oxydation zu Jod (resp. zu Hypojodit) dagegen liefert eine wahrscheinliche Erklärung der Reaktion.

---

[1]) Zeitschr. f. anorg. Chemie **42**, 1 (1904).
[2]) Diese Zeitschr. **23**, 552 und 558 (1897) Referat.
[3]) Diese Zeitschr. **23**, 554 (1897) Referat.
[4]) Zeitschr. f. analyt. Chemie **42**, 718 (1903).

Ich habe diese Reaktion weiter untersucht, weil ich die Originalarbeit von Seliwanow nicht erhalten konnte. Die Reaktion hatte ferner für mich ein besonderes Interesse, wegen ihrer Ähnlichkeit mit der Reaktion zwischen Chlordioxyd und Jodkalium, für welche ich damals noch keine Erklärung gefunden hatte.

$$3\,ClO_2 + 5J' = 2JO_3' + 3J + 3Cl'.$$

Die Lösungen der unterchlorigen Säure wurden nach der Methode von Williamson aus $CaCO_3$ und Chlor bereitet. Aus den erhaltenen Lösungen wurde (nach der Destillation) das Chlor mittels eines hindurchgeleiteten Luftstroms entfernt. Die Lösungen waren beständig und erhielten praktisch keine Chlorsäure.

Nach viertägigem Aufbewahren im Dunkeln ergaben:
10 ccm einen Oxydationswert (mit $FeSO_4 + H_2SO_4$ bei 100° gemessen) = 11·44 ccm $^1/_{10}$-norm. Permanganat, und
10 ccm einen Oxydationswert (mit Jodkalium + Säure gemessen) = 11·40 ccm $^1/_{10}$-norm. Thiosulfat,
d. h. 10 ccm enthielten nur 0·04 ccm $^1/_{10}$-norm. Chlorsäure.

Folglich war diese 0·114-norm. $HClO$-Lösung weniger als 0·0001-molar in bezug auf Chlorsäure.

In den folgenden Versuchen wurden die $HClO$-Lösungen mit einer 10 ccm-Pipette (deren Ausflusszeit = 20 Sekunden war) zu den KJ-Lösungen zugegeben.

Zuerst wurde die Geschwindigkeit der Jodatbildung gemessen. 10 ccm einer $HClO$-Lösung (= 6·18 ccm 0·1-norm. Thiosulfat) wurden zu 40 ccm einer Jodkaliumlösung zugegeben, und nach einer bestimmten Zeit wurde Borsäure zugesetzt (Tabelle 4; vgl. Tabelle 1).

Tabelle 4.

Reaktion in wässeriger KJ-Lösung.

Volumen 50 ccm.

Anfangskonzentration { KJ 0·10 Mol im Liter des Gemenges; $HClO$ 0·00618 „ „ „ „ „

	Zeit in Minuten	Erste Titration = (Jod + Hypojodit)	Zweite Titration = Jodat	Gesamttitration	
a.	0	6·0	0·20	6·20	
b.		5·90	0·30	6·20	
c.	2	5·30	0·85	6·15	$^1/_{10}$-norm. Thiosulfat
d.	5	4·70	1·46	6·16	
e.	15	4·50	1·65	6·15	
f.	25	4·43	1·75	6·18	
g.	60	4·20	1·95	6·15	

Aus obiger Tabelle geht ohne weiteres hervor, dass die Jodatbildung eine langsame ist. Dass hingegen die unterchlorige Säure in

einer momentanen Reaktion verbraucht wird, ergibt sich aus der Tatsache, dass die Resultate der „Gesamttitration" von Anfang an ihren richtigen Wert zeigen, denn wie durch besondere Versuche ermittelt worden ist, führt die gleichzeitige Anwesenheit von Thiosulfat und unterchloriger Säure zu niedrigen Werten der Gesamttitration[1]). Die Konstanz der „Gesamttitration" beweist ferner, dass das Titrieren mit Thiosulfat in einer Borsäurelösung fehlerfrei ist.

Tabelle 5.

Einfluss der Verdünnung.

10 ccm *HClO*-Lösung = 11·60 ccm $^1/_{10}$-norm. Thiosulfat.

	(a)	(b)
KJ-Konzentration	0·10-molar	0·033-molar
Gesamtvolumen	50 ccm	150 ccm
Jodat nach 1 Minute	2·8	1·6 ccm $^1/_{10}$-norm. Thiosulfat
„ „ 10 Minuten	4·5	—
„ „ 75 „		4·55 „ „ „

Folglich nimmt die Geschwindigkeit mit der Verdünnung ab, wie bei der Zersetzung von Hypojodit (vgl. Tabelle 2).

Es wurde nun zunächst untersucht, wieviel Jodat in einer Borsäurelösung gebildet wird. Die Lösung wurde während der Mischung geschüttelt.

Tabelle 6.

Jodatbildung in Borsäurelösung.

Nr.	10 ccm *HClO* = ccm $^1/_{10}$-norm. Thiosulfat	Volumen ccm	*KJ*-Konzentration in der Lösung molar	Jodatmenge gefunden = ccm $^1/_{10}$-norm. Thiosulfat
a.	13·35	50	etwa 0·2	0·5 bis 1·1
b.	11·60	50	0·1	1·0
c.	11·60	50	0·3	0·5
d.	11·60	150	0·033	0·7 und 0·8
e.	6·18	50	0·1	0·13 „ 0·15
f.[2])	6·18	50	0·1	0·4 bis 0·8

Eine kleine Jodatmenge wurde immer gefunden. Sie nimmt ab mit steigender Jodionkonzentration und ist kleiner für verdünnte *HClO*-Lösungen als für konzentrierte. Es ist wahrscheinlich, dass, wenn eine sehr verdünnte *HClO*-Lösung langsam zu einer Jodkaliumlösung hinzugefügt wird, keine merkliche Jodatbildung stattfinden würde. Es ist

[1]) Vergl. die ähnliche Erscheinung bei der Reaktion zwischen MnO_4' und *HJ*, Seite 475, Fussnote.

[2]) In diesem Versuch wurde das *HClO* aus einem Probierröhrchen (anstatt mit der Pipette) in die *KJ*-Lösung nachgegossen.

deshalb anzunehmen, dass die Jodatbildung in saurer Lösung (Tabelle 6) nur durch die Oxydation des in der Reaktion entstandenen Jods (oder durch Oxydation der unterjodigen Säure) verursacht wird. Andere Beispiele einer Oxydation des Jods zu Jodat werden später (in Paragraphen 7 und 8) gegeben werden.

Es ist klar, dass bei der Oxydation des Jodions durch $HClO$ praktisch kein Jodat in der primären Gleichung gebildet wird. Nach unserm Schema (siehe Einleitung) ist der Mechanismus für die Reaktion von Klimenko folgender:

Primäre Reaktion (rasch): $6\,(HClO + J' = JO' + Cl' + H')$,
Folgereaktion (rasch): $3\,(JO' + J' + 2H' = J_2 + H_2O)$,
„ (langsam): $(3JO' = JO_3' + 2J')$,
[eventuell noch
Folgereaktion (rasch): $2HClO + JO' = JO_3' + 2H' + 2Cl']$.

6. Die Reaktion $S_2O_8'' + J'$.

Bekanntlich findet zwischen einem Persulfat und Jodion eine langsame Reaktion statt, wobei Jod frei gemacht wird:

$$S_2O_8'' + 2J' + 2SO_4''.$$

Nach Dammer[1]) soll auch Jodat entstehen.

Ich habe diese Angabe geprüft, konnte aber in der Reaktion zwischen Kaliumpersulfat und überschüssigem Jodion kein Jodat bekommen. Gelegentlich einer Untersuchung über diese Reaktion in alkalischer Lösung habe ich gefunden, dass viel Jodat entstand. Es ist höchst wahrscheinlich, dass in dieser Reaktion Jodat nur in Anwesenheit von Alkali entsteht.

Die Untersuchungen in alkalischer Lösung wurden unternommen, um festzustellen, ob sich die bei andern Reaktionen beobachtete Analogie mit Wasserstoffsuperoxyd auch in dieser Reaktion wiederfinden würde, d. h. ob eine Sauerstoffentwicklung stattfinden würde, wie bei der katalytischen Zersetzung von H_2O_2 in einer schwach alkalischen Jodionlösung[2]). In der Tat wurde die Sauerstoffentwicklung in Ammonium- und Kaliumpersulfatlösungen beobachtet. Der Unterschied ist nur der, dass gleichzeitig Jodat gebildet wird, was in der H_2O-Reaktion nicht der Fall ist. Diese Resultate werde ich weiter unten besprechen.

Nachdem diese Arbeit abgeschlossen war, erfolgte die Veröffentlichung einer Arbeit von Dittrich und Bollenbach[3]), worin gezeigt

[1]) Lehrbuch der allgem. Chemie **4**, 259.
[2]) Walton, Diese Zeitschr. **47**, 185 (1904).
[3]) Ber. d. d. chem. Ges. **38**, 747 (1905).

wurde, dass Ammoniumpersulfat imstande ist, Jodsilber in einer sauren Lösung zu jodsaurem Silber (Silberjodat) zu oxydieren. Es ist nicht unwahrscheinlich, dass diese Reaktion mit der sehr kleinen Konzentration des Jodions in Zusammenhang steht, und dass auch hier Hypojodit eine Rolle als Zwischenstufe spielt. In der Jodsilberlösung kann die Hypojoditkonzentration einen grössern Wert annehmen, als in einer Jodkaliumlösung, und nach der Analogie mit „Silberhypochlorit" muss „Silberhypojodit" eine äusserst unbeständige Substanz sein. Folglich darf man nicht ohne weiteres annehmen, dass in dieser Reaktion Jodion primär zu Jodat oxydiert wird.

7. Die Reaktion zwischen Ozon und Jodion.

Diese Reaktion ist schon vielfach untersucht worden, ohne dass die verschiedenen Forscher über ihren Verlauf einig wären. Es lässt sich aber nicht bezweifeln, dass in neutraler Lösung eine momentan verlaufende Reaktion stattfindet, in welcher Jod und Alkali entstehen. Die Versuche von Garzarolli Thurnlackh[1]) zeigen ganz deutlich, dass das Jodat zum grössten Teil in einer verhältnismässig langsamen Folgereaktion, d. h. infolge der Zersetzung von Hypojodit gebildet wird[2]). Auch ist es bekannt, dass Ozon und Jod, Jodpentoxyd (J_2O_5) bilden. Dieses Oxyd ist der Hauptbestandteil des weissen Nebels, welcher in der Reaktion zwischen Ozon und Jodion immer entsteht.

Ich habe die Reaktion in einer borsäurehaltigen Jodkaliumlösung untersucht, um zu sehen, ob es möglich sei, die Jodatbildung zu vermeiden.

In Versuch a. wurde eine halbe Stunde lang Ozon in eine Jodkaliumlösung eingeleitet. Es bildete sich festes Jod auf der Oberfläche der Gasblasen, die mit dem weissen J_2O_5-Nebel gefüllt waren.

In Versuch b. wurde, um eine Berührung zwischen dem Ozon und dem entstandenen Jod möglichst zu vermeiden, das Ozon in den Gasraum der Flasche eingeleitet. Die Flasche wurde während des Versuches geschüttelt, jedoch ohne dass das (Ozon-)Einleitungsrohr die Flüssigkeit berührte. Es entstanden nur kleine Mengen des weissen Nebels an der Oberfläche der Lösung. Die Resultate dieser Versuche sind in Tabelle 7 angegeben. Die Jodkaliumlösungen waren etwa 0·1-molar.

---

[1]) Monatshefte für Chemie **22**, 961 (1901).

[2]) Förster und Gyr, Zeitschr. f. Elektrochemie **9**, 75 (1903).

Tabelle 7.

Jodatbildung in Borsäurelösung.

	(a)	(b)
Erste Titration	3·75	4·35 ccm $^1/_{10}$-norm. Thiosulfat
Zweite Titration	2·15	0·4 „ „ „
Jodatmenge auf eine Gesamttitration = 100	36·4	8·4% „ „

Aus der Tabelle geht hervor, dass im Versuch a., wo Ozon Gelegenheit hatte, auf das vorhandene Jod einzuwirken, die gebildete Jodatmenge bedeutend grösser war, als in Versuch b.

Versuche mit Ozonlösungen zeigten, dass die Jodatmenge von der Art des Mischens der Ozon- und der Jodkaliumlösungen abhängig war. Die Ozonlösung wurde entweder langsam mit einer Pipette, oder rasch mit einem Probierröhrchen zu der Jodionlösung gegeben (Tabelle 8).

Tabelle 8.

Jodatbildung in Borsäurelösungen.

		Erste Titration	Zweite Titration = Jodat	Jodatmenge auf 100
Wässerige Ozonlösung:				
a. Mit einem	1.	10·6	6·4 ccm $^1/_{500}$-norm Thiosulfat	36·7%
Probierröhrchen	2.	7·6	4·9 „ „ „	39·2
zugegeben	3.	6·7	4·5 „ „ „	40·2
	4.	7·2	5·4 „ „ „	42·8
b. Mit einer	1.	2·0	0·5 „ „ „	20
Pipette (25 ccm)	2.	2·0	0·5 „ „ „	20
Ozonlösung in Borsäure + wenig Borax:				
c. Mit einer	1.	7·6	0·7 „ „ „	8·4
Pipette (20 ccm)	2.	7·3	0·7 „ „ „	8·7
	3.	5·7	0·6 „ „ „	9·5
	4.	7·0	0·9 „ „ „	11·4

Die Jodkaliumkonzentration ist in diesen Versuchen nicht angegeben worden, da sie praktisch keinen Einfluss hatte. Diese Versuche zeigen, dass die gebildete Jodatmenge sehr klein ist, wenn Ozon wenig Gelegenheit hat, auf freies Jod zu reagieren, denn es ist zu bedenken, dass erstens eine Jodatmenge von 8·4 auf eine Gesamttitration von 100 bedeutet, dass nur 1·4% des verbrauchten Jodions zu Jodat oxydiert worden sind, und dass zweitens diese Menge wahrscheinlich zum grössten Teil durch die Wirkung von Ozon auf freies Jod entstanden ist. Daher ist es klar, dass nur eine verschwindend kleine Menge des verbrauchten Jodions primär zu Jodat oxydiert worden sein kann. Es ist anzunehmen,

dass hier, wie in den andern Versuchen die primäre Reaktion eine Hypojoditbildung ist.

8. Die Reaktion zwischen Chlor und Jodion.

Zwischen Jodion (im Überschuss) und Chlor findet eine momentan verlaufende Reaktion statt:

$$Cl + J' = J + Cl'.$$

Es wurde aber gefunden, dass in Anwesenheit von Borsäure oder Natriumbicarbonat + Kohlensäure auch Jodat entstand. Diese Reaktion ist hier beschrieben worden wegen ihrer Ähnlichkeit mit den in der *HClO*- und der Ozonreaktion beobachteten, störenden Reaktionen, welche durch Anwesenheit des Jods verursacht wurden.

Die ersten Versuche zeigten, dass mehr Jodat gebildet wurde, wenn das Chlorgas Gelegenheit hatte, auf das entstandene Jod zu reagieren. Das Chlorgas wurde in der einen Versuchsreihe in die Jodkaliumlösung (etwa 0·2-molar), in der andern in den Gasraum oberhalb der Lösung eingeleitet (wie bei Versuch b., Tabelle 7, mit Ozon). Die Resultate mit Borsäure- Borax-, und Bicarbonat-Kohlensäurelösungen sind in Tabelle 9 angegeben.

Tabelle 9.

I. Cl_2-Gas in die Lösung eingeleitet:

	In Anwesenheit				
	von Borsäure		von $NaHCO_3$ + CO_2		
Erste Titration	12·4 ccm	11·9	15·9	15·0	ccm $^1/_{10}$-norm.
Jodatmenge	1·5	6·7	10·9	36·0	Thiosulfat
Jodat auf (100 = Gesamttitration)	10·8	36·0	40·7	70·6%	

II. Cl_2-Gas in den Gasraum eingeleitet und geschüttelt:

Erste Titration	12·2	22·2 ccm	8·35	9·15	ccm. $^1/_{10}$-norm.
Jodatmenge	0·1	0·2 „	0·1	0·15	Thiosulfat
Jodat auf 100	0·8	0·9 „	1·2	1·6 %	

Diese Versuche wurden durch weitere Versuche bestätigt. Sie bedeuten, dass das Jodat nur entsteht, wenn das Chlor auf Jod anstatt auf Jodion reagiert. Es ist dann zu erwarten, dass weniger Jodat in einer konzentrierten Jodionlösung entstehen wird als in einer verdünnten. Die Versuche mit Bicarbonatlösungen sind in Tabelle 10 angeführt. Die Resultate mit Borsäurelösungen waren ganz ähnlich, nur wurde immer weniger Jodat gebildet.

Es folgt aus diesen Versuchen, dass die Jodatmenge zunimmt mit abnehmender Jodionkonzentration und mit dem Zuwachs der Menge des freien Jods. Das Jodat kann durch Oxydation von Hypojodit durch

Tabelle 10.

Einfluss der Jodionkonzentration.

Chlorgas unter fortwährendem Schütteln in die Lösung eingeleitet.

I. *KJ*-Lösungen 0·12-molar:

Erste Titration	2·7	6·0	10·9	26·3 } ccm $^1/_{10}$-norm.
Zweite „ = Jodat	0·7	3·7	5·1	21·7 } Thiosulfat
Jodatmenge auf 100	20·6	39·1	32·0	46·0%

II. *KJ*-Lösungen etwa 0·3-molar:

Erste Titration	6·5	20·0 ccm $^1/_{10}$-norm. Thiosulfat
Zweite „ = Jodat	0·7	1·8 „ „ „
Jodatmenge auf 100	9·7	8·3%

Chlor (wie es im Falle der *HClO* wahrscheinlich war) oder durch intermediäre Bildung von *JCl* oder JCl_3 entstehen. Da aber diese Jod-Chlorverbindungen (in wässeriger Lösung) wahrscheinlich in enger Beziehung zu *HClO* und *HJO* stehen (vgl. die von Seliwanow untersuchten Stickstoffhalogenverbindungen[1]), so wird in letzter Instanz Hypojodit eine Rolle als Zwischenstufe spielen. Also ist es auch hier wahrscheinlich, dass das Jodat in einer Folgereaktion entsteht.

9. Die Reaktion zwischen chloriger Säure und Jodion.

Wie in der nächsten Abhandlung ausgeführt wird, findet eine momentan verlaufende Reaktion in saurer Lösung statt, wobei Jodsäure entsteht.

$$3\,HClO_2 + 2\,HJ = 2\,HJO_3 + 3\,HCl.$$

Diese Reaktion ist zurzeit die einzige, in welcher eine direkte Oxydation des Jodions zu Jodat annehmbar ist. Aber auch in diesem Falle ist es nicht unwahrscheinlich, dass Hypojodit primär entsteht, und dass die Jodsäure in einer äusserst rasch verlaufenden Reaktion zwischen chloriger Säure und unterjodiger Säure:

$$HClO_2 + HJO = HJO_3 + HCl$$

gebildet wird (siehe Abhandlung IV.).

10. Zusammenfassung.

Diese Versuche zeigen, dass Jodion in einer Jodkaliumlösung in keiner Reaktion (mit möglicher Ausnahme derjenigen mit chloriger Säure) direkt zu Jodat oxydiert wird. Ob die primäre Reaktion eine Oxydation zu Jod oder zu Hypojodit ist, lässt sich (zurzeit) nur durch kinetische Versuche entscheiden. Die oben beschriebenen „Isolierungsversuche" beweisen nur, dass eine Zwischenreaktion vorhanden ist, sind uns aber von keinem Nutzen bei der Bestimmung dieser Zwischenstufe.

[1]) Siehe Seite 492.

§ III. Kinetische Untersuchungen.

(Eine Zusammenstellung.)

1. Luther und Schilow[1]) haben am Schluss ihrer Abhandlung geschrieben, „dass die genaue Kenntnis des Mechanismus chemischer Reaktionen die nächste Aufgabe der chemischen Kinetik ist."

Im Falle der Oxydation des Jodions liegt schon eine besonders grosse Anzahl von kinetischen Untersuchungen vor, und ich habe diese, wie schon erwähnt, zusammengestellt, um zu sehen, ob die verschiedenen Reaktionen desselben Stoffes (Jodion) in irgend einer Beziehung zueinander stehen. Im allgemeinen sind, bei der Untersuchung einer Reaktion, analoge Reaktionen der reagierenden Stoffe nicht genügend in Betracht gezogen worden. Wie in Abhandlung I. betont wurde, bietet dieses Betrachten von Reaktionen in Gruppen anstatt als einzelne Reaktionen eine wichtige Methode zur Untersuchung des Mechanismus von Reaktionen.

Vor Angabe der Resultate wird es zweckmässig sein, mit einigen Worten auf die hier angewendete Bezeichnungsweise einzugehen.

Die Konzentrationen werden durch eingeklammerte chemische Formeln (anstatt der vielfach üblichen Bezeichnungsweise durch Buchstaben (A, B, x) gekennzeichnet; z. B. bedeutet $(H_2O_2) = 1$, dass 34 g H_2O_2 zu 1 Liter und $(xH_2O_2) = 1$, dass x mal 34 g zu 1 Liter gelöst sind. Es wird für dieselbe Lösung, da die Einheit x mal so gross ist, (xH_2O_2) gleich $1/x(H_2O_2)$.

Da von fast allen Forschern verschiedene (zum Teil sehr willkürliche) Einheiten benutzt worden sind, wurden die Konstanten auf molare Einheiten umgerechnet. Die Ordnung der Reaktion wird durch einen Index gekennzeichnet; z. B. ${}_1k$, ${}_2k$, ${}_3k$ sind die Konstanten erster, zweiter und dritter Ordnung.

2. Die Reaktion zwischen Wasserstoffsuperoxyd und Jodion.

Brode[2]) hat neuerdings auf Grund vorhandener kinetischer Messungen gezeigt, dass die Reaktion:

$$H_2O_2 + J' = JO' + H_2O$$

in den folgenden drei scheinbar verschiedenen Reaktionen des Wasserstoffsuperoxyds der primäre Vorgang ist:

I. In der katalytischen Zersetzung von Wasserstoffperoxyd durch Jodion in schwach alkalischen Lösungen[3]).

$$2H_2O_2 = H_2O + O_2.$$

---

[1]) Loc. cit. Seite 817. [2]) Diese Zeitschr. **49**, 208 (1904).

[3]) Walton, Diese Zeitschr. **47**, 185 (1904).

II. In der Oxydation von Jodion zu Jod in sauren Lösungen[1]).

$$H_2O_2 + 2J' + 2H^{\cdot} = 2H_2O + J_2.$$

III. In der Oxydation von Thiosulfat in sauren KJ-Lösungen[2]).

$$H_2O_2 + 2S_2O_3'' + 2H^{\cdot} = 2H_2O + S_4O_6''.$$

Der Verlauf dieser Reaktionen entspricht der folgenden kinetischen Gleichung:

$$\frac{d(JO')}{dt} = {}_2k(H_2O_2)(J'), \text{ wo } {}_2k = 0{\cdot}6 - 0{\cdot}65 \text{ ist (bei } 25^0).$$

[Der Dissociationsgrad des Jodkaliums wurde nicht berücksichtigt; d. h. er wurde gleich 1 angenommen.]

Die Folgereaktionen sind:

$$JO' + H_2O_2 = J' + H_2O + O_2, \qquad \text{(Ib)}$$

$$JO' + J' + 2H^{\cdot} = J_2 + H_2O, \qquad \text{(IIb u. IIIb)}$$

$$J_2 + 2S_2O_3'' = 2J' + S_4O_6''. \qquad \text{(IIIc)}$$

Es war auf Grund chemischer Untersuchungen schon bekannt, dass diese Folgereaktionen schneller verlaufen als die angenommene primäre Reaktion. Brode hat den für die Chemie des Hypojodits wichtigen Schluss gezogen: dass die Reaktion (IIb) unverhältnismässig viel rascher verläuft als die Reaktion (Ib), welche selbst viel rascher verläuft als die Zersetzung des Hypojodits:

$$3JO' \rightarrow JO_3' + 2J'.$$

Reaktion I. Um obige kinetische Gleichung verständlicher zu machen, gebe ich die folgende Gleichung, welche derjenigen von Walton entspricht:

$$\frac{d(O_2)}{dt} = {}_2k(\text{Walton})(2H_2O_2)(J'), \; {}_2k(\text{Walton}) = 1{\cdot}3 \text{ bei } 25^0.$$

Der Temperaturkoeffizient dieser Reaktion $\frac{{}_2k_{T^0+10^0}}{{}_2k_{T^0}}$ beträgt:

2·22	zwischen	15	und	25°
2·12	„	25	„	35°
2·09	„	35	„	45°

Für Reaktion II. gilt, wenn die Säurekonzentration klein ist, folgende kinetische Gleichung:

$$\frac{d(J)}{dt} = 2\frac{d(JO')}{dt} = k(\tfrac{1}{2}H_2O_2)(J'),$$

---

[1]) Noyes, Diese Zeitschr. **18**, 118 (1895) und **19**, 601 (1896). — Brode, Diese Zeitschr. **37**, 257 (1901).

[2]) Harcourt und Esson, Phil. trans. **157**, 117 (1867). — Brode, loc. cit.

oder: $\frac{d(J_2)}{dt} = -\frac{d(H_2O_2)}{dt} = {}_2k.(H_2O_2)(J')$, wo ${}_2k = 0{\cdot}60$ bei 25°.

Eisensalze und Molybdate haben eine starke beschleunigende Wirkung; Brode (1901, siehe auch Manchot[1])) hat es sehr wahrscheinlich gemacht, dass in diesen Fällen die Ursache der Katalyse das Einsetzen chemischer Reaktionen ist. Diese Substanzen werden durch H_2O_2 zu sauerstoffreichern Stoffen oxydiert, welche rascher mit Jodkalium reagieren, als es das Wasserstoffsuperoxyd selbst tun kann.

Säuren beschleunigen die Reaktion. Nach Noyes hat die kinetische Gleichung die Gestalt:

$$\frac{d(J_2)}{dt} = \{{}_2k + {}_3k(H')\}(H_2O_2)(J').$$

Bis jetzt ist diese Wirkung des H'-Ions als katalytisch bezeichnet worden. Brode hat sogar den Ausdruck „reine katalytische Wirkung" gebraucht, um sie von der Wirkung der Eisen- und Molybdänsalze zu unterscheiden, welche „spezifische katalytische Wirkungen" hatten. Betreffs dieser Frage möchte ich hier nur hervorheben, dass nach der üblichen Definition von Katalyse, diese Wirkung des H'-Ions nicht als katalytisch bezeichnet werden darf, da H'-Ionen in der Reaktion verbraucht werden. Am einfachsten scheint es, anzunehmen, dass zwei unabhängige Reaktionen nebeneinander verlaufen: die obige bimolekulare Reaktion und eine andere (trimolekulare) an welcher H'-Ionen teilnehmen.

Für die Konstante der trimolekularen Gleichung (${}_3k$) habe ich aus den Versuchen von Noyes einen Wert zwischen 12 und 20 und aus den Versuchen von Magnanini[2]) den Wert ${}_3k = 16(\pm 2)$ berechnet. Da ${}_3k$ so viel grösser ist als ${}_2k$, wird die Reaktion, wo die Substanzen in etwa äquivalenten Mengen vorhanden sind, als eine Reaktion dritter Ordnung erscheinen, wie die von Noyes ausgeführten Berechnungen der Versuche von Magnanini zeigen. Der gemessene Vorgang kann:

$$H_2O_2 + J' + H' = HJO + H_2O,$$

oder: $$H_2O_2 + HJ = HJO + H_2O \text{ sein.}$$

Die Reaktion bei Anwesenheit von Thiosulfat (Reaktion III) folgt denselben kinetischen Gesetzen und verläuft mit praktisch derselben Geschwindigkeit, wie die eben beschriebene Reaktion II.

Der Temperaturkoeffizient beträgt nach Harcourt und Esson zwischen:

0 und 10°	2·08
40 „ 50°	1·91

[1]) Ber. d. d. chem Gesellsch. **34**, 2479 (1901).

[2]) Gazz. chim. ital. **21**, 476 (1891).

welche Werte mit den für Reaktion I gefundenen eine genügende Übereinstimmung zeigen.

Die Annahme von Brode, dass die Folgereaktion möglicherweise eine Reaktion zwischen Hypojodit und Thiosulfat ist, steht im Widerspruch zu dem Resultat von Förster und Gyr[1]), dass Thiosulfat durch Hypojodit wahrscheinlich zu Sulfat oxydiert wird. Wenn dieses Resultat richtig ist, dann muss die Reaktion:

$$JO' + J' + 2H^{\cdot} = J_2 + H_2O$$

unverhältnismässig viel rascher verlaufen, als die Reaktion zwischen Hypojodit und Thiosulfat, da sonst nicht dieselbe Geschwindigkeit gefunden werden könnte.

3. Die Reaktion zwischen Kaliumpersulfat und Jodion.

Price[2]) hat die kinetische Gleichung gefunden:

$$\frac{d(J_2)}{dt} = \frac{d(S_2O_8'')}{dt} = {}_2k(S_2O_8'')(J'),$$

wo ${}_2k$ (nach Umrechnung)[3]) = 0·13 bis 0·19,
im Durchschnitt = 0·16 bei 25° ist.

Das Schema für die Reaktion, über welchen Punkt Price keine Vermutung ausgesprochen hat, ist wahrscheinlich folgender:

Primäre Reaktion: $S_2O_8'' + J' + H_2O = JO' + 2H^{\cdot} + 2SO_4''$
Rasche Folgereaktion: $JO' + J' + 2H^{\cdot} = J_2 + H_2O$

$$S_2O_8'' + 2J' = 2SO_4'' + J_2$$

Dieses Schema ist wegen der aus dem Folgenden ersichtlichen auffallenden Analogie mit der $H_2O_2 + J'$-Reaktion angenommen worden:

1. Die zwei Reaktionen haben dieselbe kinetische Gleichung:

2. $H^{\cdot}$-Ion hat eine ähnliche beschleunigende Wirkung, welche in verdünnten Säurelösungen zu vernachlässigen ist.

3. Die Anwesenheit von Eisensalzen ($Fe^{\cdot\cdot}$ oder $Fe^{\cdot\cdot\cdot}$) bewirkt eine grosse Beschleunigung beider Reaktionen.

4. Wie oben gezeigt wurde, findet eine Sauerstoffentwicklung in einer alkalischen Persulfatjodionlösung statt. Es ist deshalb sehr wahr-

---

[1]) Zeitschr. f. Elektrochemie **9**, 1 (1903). Vergl. oben Seite 472.

[2]) Diese Zeitschr. **27**, 474 (1898).

[3]) Price hat folgende Gleichung aufgestellt:

$$\frac{dx}{dt} = (64.10^{-6})\,(A-x)\,(B-x),$$

wo $(x) = 2500\ (^1/_2 J_2)$ $(A) = 2500\ (^1/_2 S_2O_8'')$ $(B) + 2500\ (J')$.
Der Dissociationsgrad ist gleich eins angenommen worden.

scheinlich, dass Persulfat, ebenso wie H_2O_2, auf Hypojodit reagiert und Sauerstoff in Freiheit setzt.

$$H_2O_2'' + JO' = O_2 + J' + H_2O,$$
$$S_2O_8'' + JO' + H_2O = O_2 + J' + 2HSO_4''.$$

Da im letzten Fall auch Jodat gebildet wird und in der H_2O_2-Reaktion nicht, so muss die Persulfatreaktion mit Hypojodit langsamer verlaufen als die entsprechende H_2O_2-Reaktion.

Die Analogie zwischen Wasserstoffsuperoxyd und Persulfat (bzw. Perschwefelsäure) ist schon öfters hervorgehoben worden; sie kommt aber in keinem andern Fall so klar zum Ausdruck, wie in dieser Reaktion mit Jodion.

Zuletzt möchte ich erwähnen, dass die von Brode gefundene Tatsache, dass derselbe Katalysator auf diese Reaktion verschieden wirkt, in keinem notwendigen Widerspruch mit der Theorie steht. Molybdänsäure beschleunigt die H_2O_2-Reaktion sehr stark und hat wenig Wirkung auf die S_2O_8''-Reaktion. Die Wirkung der Molybdänsäure ist, nach Brode, auf eine rasche Oxydation derselben durch H_2O_2 zu einer Permolybdänsäure, welche rasch mit Jodion reagiert, zurückzuführen. Es ist sehr wohl möglich, dass Molybdänsäure durch Persulfat nicht rasch genug oxydiert wird, um eine ähnliche katalytische Wirkung hervorzubringen. Die Wirkung von Kupfersalzen auf die Persulfatreaktion ist wahrscheinlich einer spezifischen Wirkung von Kupfersalzen auf Schwefelverbindungen zuzuschreiben, wie sie in andern Reaktionen gefunden worden ist[1]).

4. Die Reaktion zwischen Arsensäure und Jodion,

$$H_3AsO_4 + 3J' + 2H' \rightleftarrows H_3AsO_3 + J_3' + H_2O.$$

Nach kinetischen Untersuchungen von Roebuck[2]) ist die kinetische Gleichung:

$$\frac{d(J_3')}{dt} = {}_3k\,(H_3AsO_4)(J')(H'),$$

${}_3k$ = (umgerechnet)[3]) etwa 3.10^{-3} bei 0^0.

Temperaturkoeffizient = 2·2.

---

[1]) Titoff, Diese Zeitschr. **45**, 641 (1903).

[2]) Journ. Phys. Chem. **6**, 365 (1892). — Vgl. Noyes, Diese Zeitschr. (Referat) **47**, 121 (1904).

[3]) Diese Konstante ist aus der Gleichung:

$$+\frac{d(x)}{dt} = (1{\cdot}8.10^{-6})\,(E-x)\,(C-x)\,(D-x)$$

umgerechnet worden (Volumen = 1 Liter).

$(x) = 100\,(J_3')$ $(E) = 100\,(H_3AsO_4)$ $(C) = 100\,(3J')$ $(D) = 100\,(2H')$.

Der Dissociationsgrad = 1 angenommen.

Wie ich in einer eben erschienenen Arbeit[1]) zeige, ist die Proportionalität zwischen der Geschwindigkeit der ersten Potenz der Jodionkonzentration eine viel bessere, als in der ursprünglichen Arbeit angegeben worden ist. Die Geschwindigkeit ist aber der $H^{\cdot}$-Ionkonzentration nicht streng proportional.

Als primären Vorgang hat der Verfasser angenommen:

$$H_3AsO_4 + J' + H^{\cdot} = H_3AsO_3 + HJO.$$

Der Hauptbeweis für diese Annahme beruht auf der kinetischen Untersuchung der umgekehrten Reaktion zwischen arseniger Säure und Trijodion. Die Theorie, dass eine langsame Reaktion zwischen unterjodiger Säure und arseniger Säure gemessen wird:

$$HJO + H_3AsO_3 \rightarrow H_3AsO_4 + J' + H^{\cdot},$$

wo die Konzentration der unterjodigen Säure durch folgende rasch einstellbare Gleichgewichte bestimmt wird:

$$J_3' \rightleftarrows J_2 + J' \text{ und } J_2 + H_2O \rightleftarrows J' + H^{\cdot} + HJO$$

verlangt, dass: $$\frac{-d(J_3')}{dt} = k\,\frac{(H_3AsO_3)(J_3')}{(J')^2(H^{\cdot})}$$

ist, eine Forderung, welcher die Messungen genau entsprechen. Ferner ist $\frac{k}{{}_3k}$ annähernd gleich der gemessenen Gleichgewichtskonstante.

5. Die Reaktion zwischen HJO_3 und HJ;

$$JO_3' + 5J' + 6H^{\cdot} = 3H_2O + 3J_3'.$$

Dushman[2]) fand die kinetische Gleichung:

$$\frac{-d(JO_3')}{dt} = {}_5k(JO_3')(J')^{1\cdot9}(H^{\cdot})^2,$$

wo k bei 0^0 in einer Versuchsreihe $= 2{\cdot}54 \,.\, 10^{10}$
und in einer andern $= 0{\cdot}84 \,.\, 10^{10}$ ist.
Der Temperaturkoeffizient war $= 1{\cdot}4$.

Der Verfasser nimmt an, dass in der Oxydation des Jodions und in der Reduktion des JO_3'-Ions, die Hypojoditstufe gebildet wird. Die primäre Gleichung kann als pentamolekulare betrachtet werden.

$$JO_3' + 2J' + 2H^{\cdot} = 2HJO + JO'.$$

Diese vier Reaktionen (Paragraphen 2 bis 5) sind auf andere Weise nicht leicht erklärbar, vorausgesetzt, dass die Gültigkeit der van't Hoffschen Beziehung angenommen wird. Die Annahme einer primären

[1]) Journ. Phys. Chem. **9**, 587 (1905).
[2]) Journ. Phys. Chem. **8**, 453 (1904),

Oxydation des Jodions zu der Hypojoditstufe ist in diesem Sinne fast eine notwendige. Die folgenden drei Reaktionen lassen sich am einfachsten durch dieselbe Annahme erklären.

6. Die Reaktion zwischen $HBrO_3$ und HJ;

$$BrO_3' + 6J' + 6H' = 3J_2 + Br' + 3H_2O.$$

Nach den Resultaten von Noyes[1]) ist die kinetische Gleichung:

$$\frac{d(J)}{dt} = {}_4k(^1/_6\, BrO_3')(J')(H')^2,$$

oder:

$$\frac{-d(BrO_3')}{dt} = {}_4k(BrO_3')(J')(H')^2,$$

wo ${}_4k$ (umgerechnet)[2]) etwa 4.10^3 bei 25°.

Für den Mechanismus dieser Reaktion hat Noyes eine bimolekulare Reaktion:

$$BrO_3' + J' = BrO_2' + JO'$$

und eine katalytische Wirkung der Wasserstoffionen angenommen. Die Annahme, dass das van't Hoffsche Exponentengesetz für H'-Ionen nicht gilt, scheint in diesem Falle, wo die Reaktion in neutraler Lösung nicht stattfindet, noch willkürlicher als in der H_2O_2-Reaktion[3]). Die primäre Reaktion:

$$BrO_3' + J' + 2H',$$

oder:

$$HBrO_3 + HJ = HBrO_2 + HJO$$

entspricht den kinetischen Resultaten.

Die Annahme, dass Bromsäure primär zu bromiger Säure reduziert wird, wurde später von Luther und Schilow (loc. cit.) durch die Untersuchung gekoppelter Reaktionen als nahezu sicher festgestellt.

7. Die Reaktion zwischen $HClO_3$ und HJ;

$$ClO_3' + 6J' + 6H' = 3J_2 + Cl' + 3H_2O.$$

Nach meinen Untersuchungen ist die kinetische Gleichung für diese Reaktion derjenigen für die Bromsäurereaktion vollkommen analog[4]):

$$\frac{-d(ClO_3)}{dt} = {}_4k(ClO_3')(J')(H')^2.$$

---

[1]) Diese Zeitschr. **18**, 118 (1895); **19**, 599 (1896).

[2]) Noyes hat für die bimolekulare Konstante der Gleichung:

$$\frac{d(J)}{dt} = k(^1/_6\, BrO_3')\,(Br')$$

in einer 0·4-norm. HCl-Lösung den Wert ${}_2k = 6{\cdot}45$ (Mittel aus vier Versuchen) gefunden, woraus ${}_4k = {}_2k(^1/_{0{\cdot}4})^2 = 4.10^3$.

[3]) Vergl. Brode, loc. cit. 266.

[4]) Journ. Phys. Chem. **7**, 92 (1903). — Vergl. McCrae, Journ. Chem. Soc. Proc. **19**, 225 (1903), und Sand, Diese Zeitschr. **50**, 466 Fussnote (1904).

${}_4k$ = (für 30°) (Dissociationsgrad = 1) umgerechnet[1]) = etwa $1{\cdot}3.10^{-3}$.
Temperaturkoeffizient[2]) = etwa 2·6.

Für den Mechanismus wurde die Reaktion:

$$HClO_3' + J' + 2H',$$

oder:

$$HClO_3 + HJ = HClO_2 + HJO$$

angenommen. Die primäre Reduktion der Chlorsäure zu chloriger Säure ist analog der Reduktion der Bromsäure zu bromiger Säure. Andere Gründe für diese Annahme werden in der nächsten Abhandlung gegeben werden.

8. Die Reaktion zwischen Chromsäure und Jodwasserstoffsäure.

$$Cr_2O_7'' + 9J' + 14H' = 2Cr''' + 3J_3' + 7H_2O.$$

Nach Versuchen von De Lury[3]) folgt diese Reaktion der kinetischen Gleichung:

$$\frac{-d(Cr_2O_7'')}{dt} = [{}_4k + {}_5k(J')](J')(Cr_2O_7'')(H')^2,$$

wo bei 30° ${}_4k$ etwa viermal so gross ist als ${}_5k$.

Der Temperaturkoeffizient = etwa 1·4.

Der Verfasser weist auf die Möglichkeit von zwei unabhängigen Reaktionen hin, ohne einen Versuch zur Aufstellung derselben zu machen. Die eine soll erster Ordnung in bezug auf Jodion sein, die andere zweiter Ordnung. Die beiden primären Reaktionen könnten möglicherweise die folgenden sein.

$$J' + Cr_2O_7'' + 2H' = JO' + 2HCrO_3$$

und:

$$2J' + Cr_2O_7'' + 2H' = 2JO' + H_2Cr_2O_5.$$

In der ersten dieser Reaktionen wird das sechswertige Chrom zu fünfwertigem reduziert, in der zweiten zu vierwertigem. Um die Berechtigung dieser Annahmen zu prüfen, müssen noch weitere Untersuchungen von Chromreaktionen im allgemeinen ausgeführt werden.

---

[1]) ${}_4k = {}_ak.10^3$.

[2]) Die Geschwindigkeit der Reaktion wird durch eine Temperatursteigerung von etwa 7·3° verdoppelt, nicht durch eine solche von 8·6°, wie in der ursprünglichen Arbeit (Seite 117) angegeben ist.

[3]) Journ. Phys. Chem. **7**, 239 (1903). Sckükarew (Diese Zeitschr. **38**, 353. 1901) hat die Geschwindigkeit dieser Reaktion in Anwesenheit von Thiosulfat (Kompensationsmethode) gemessen und praktisch dieselbe Ordnung gefunden. Dies ist merkwürdig, da, wie Bell gefunden hat, die absolute Geschwindigkeit der Reaktion in Anwesenheit von Thiosulfat eine andere ist (siehe Bell, Journ. Phys. Chem. **7**, 61. 1903).

§ IV. Schluss.

1. Aus diesen Resultaten geht hervor, dass in vielen Reaktionen des Jodions eine primäre Oxydation zu Hypojodit, resp. zu unterjodiger Säure stattfindet.

Es ist aber nicht anzunehmen, dass dieser primäre Vorgang bei allen Reaktionen des Jodions stattfindet. Die kinetischen Untersuchungen von Donnan und Le Rossignol[1]) und von Schükarew[2]) über die Oxydation von Jodion durch die Eisensalze (Kaliumferricyanid, resp. Eisenchlorid) machen es unwahrscheinlich, dass Hypojodit in diesen Reaktionen primär entsteht. Es muss ferner in Betracht gezogen werden, dass in allen Reaktionen, welche in § III beschrieben worden sind, das Oxydationsmittel sauerstoffhaltig war. Wegen dieser Tatsache und wegen des Verlaufs der Eisenreaktionen ist eine Hypojoditbildung bei der Oxydation des Jodions nur für sauerstoffhaltige Oxydationsmittel angenommen worden. Für letztere lassen sich folgende zwei schematische primäre Reaktionen annehmen:

$$\text{Oxydans} + J' + H' = HJO + \text{Oxydans reduziert}$$

und:

$$\text{Oxydans} + J' = JO' + \text{Oxydans reduziert.}$$

2. Im vorhergehenden wurden nur Jodionlösungen, d. h. wässerige Lösungen von Verbindungen von Jod mit Metallen oder „positiven" Radikalen betrachtet. Die Untersuchungen von Seliwanow[3]) zeigen, dass eine Beziehung zwischen unterjodiger Säure und einigen „Nichtmetalljodiden" oder Jodverbindungen mit „negativen" Radikalen angenommen werden muss. Er fand, dass Stickstoffjodverbindungen vom Typus R_1R_2NJ, R_1NJ_2 und NJ_3 sich mit Wasser hydrolysieren und unterjodige Säure bilden; z. B. wird Jodylsuccinimid in wässeriger Lösung nach folgender Gleichung zersetzt:

$$C_2H_4{<}^{CO}_{CO}{>}NJ + H_2O \rightleftarrows C_2H_4{<}^{CO}_{CO}{>}NH + HJO.$$

Bei der Zersetzung von unterjodiger Säure wurden Jod und Jodat gebildet. Er zeigte ferner, dass die entsprechenden Chlor- und Bromverbindungen einer analogen Hydrolyse unterliegen. Diese Hydrolysen haben eine gewisse Ähnlichkeit mit derjenigen einer wässerigen Halogen-(X_2)lösung:

$$X_2 + H_2O = HXO + X' + H'.$$

[1]) Journ. Chem. Soc. (Trans.) **83**, 703 (1903).

[2]) Diese Zeitschr. **38**, 353 (1901). Wegen der Anwesenheit von Thiosulfat während dieser beiden Reaktionen sind die gefundenen Ordnungen kaum als endgültig festgestellt zu betrachten. Vergl. Bell, Journ. Phys. Chem. **7**, 61 (1903).

[3]) Ber. d. d. chem. Ges. **25**, 3617 (1892); **26**, 423 und 985 (1893); **27**, 1012 (1894).

3. Da *HJ* ein Reduktionsmittel und Jod (eventuell Trijodion) ein Oxydationsmittel ist, so ergibt sich ohne weiteres die Möglichkeit des folgenden Gleichgewichtes:

$$\text{Oxydans} + HJ \rightleftarrows J + \text{Reduzens}.$$

Für den Vorgang → (für den speziellen Fall, dass das Oxydans direkt zu dem Reduzens reduziert wird) wird nach den früher mitgeteilten Resultaten folgendes Schema gelten:

(primäre Reaktion): $\text{Oxydans} + J' + H^{\cdot} = HJO + \text{Reduzens}$,

(momentane Folgereaktion): $HJO + J' + H^{\cdot} \rightleftarrows H_2O + J_2$.

Für den entgegengesetzten Vorgang (←) wird aller Wahrscheinlichkeit nach das umgekehrte Schema gelten:

(primäre Reaktion): $J_2 + H_2O \rightleftarrows HJO + J' + H^{\cdot}$,

(Folgereaktion): $HJO + \text{Reduzens} = \text{Oxydans} + H^{\cdot} + J'$.

Dass eine solche Reaktion möglich ist, beweist die oben erwähnte und von Roebuck[1]) untersuchte Reaktion zwischen arseniger Säure und Jod, welche eine quantitative Übereinstimmung mit der Theorie zeigt.

Wie man aus dem letzten Schema ersieht, findet keine direkte Reaktion zwischen dem Reduzens und Jod statt, sondern nur eine solche zwischen dem Reduzens und unterjodiger Säure. Es ist deshalb berechtigt, in solchen Reaktionen nicht das Jod, sondern die unterjodige Säure als den „aktiven Bestandteil" einer Jodlösung zu betrachten. Wenn das Hypojodit in der langsamen Reaktion verbraucht wird, so wird die Geschwindigkeit der ganzen Reaktion von ihrer Konzentration abhängig sein, und da ferner diese Konzentration umgekehrt proportional der $H^{\cdot}$-Ion- und der J'-Ionkonzentration ist, wird eine verzögernde Wirkung dieser beiden Ionen charakteristisch für alle derartigen Reaktionen sein.

Dass das Gleichgewicht $J_2 + H_2O \rightleftarrows HJO + HJ$ bei vielen Reaktionen des Jods eine wesentliche Rolle spielt, ist durchaus wahrscheinlich. Dafür spricht auch die bekannte Tatsache, dass in der Reaktion zwischen Jod und Alkali Jodat nicht direkt, sondern auf dem Wege über die Hypojoditstufe gebildet wird. Aus diesen Erwägungen geht hervor, weshalb bei der Oxydation des Jods zu Jodat durch *HClO* (vgl. § II) eine Reaktion zwischen *HJO* und *HClO* angenommen worden ist.

Die Annahme, dass unterjodige Säure die aktive Substanz in einer Jodlösung ist, gibt eine denkbare Erklärung für die Tatsache, dass die an sich langsam verlaufende Reaktion zwischen Jodlösung und Phenol

[1]) Loc. cit.

durch Jodsäure oder Silberoxyd oder Quecksilberoxyd beschleunigt wird[1]). Die Wirkung der Jodsäure wird darin bestehen, dass sie infolge der Reaktion:

$$HJO_3 + 5\,HJ = 3\,H_2O + 3\,J_2$$

die Konzentration des Jodwasserstoffs klein hält. Das Schema für die Reaktion wird folgendes sein:

$$J_2 + H_2O \rightleftarrows HJO + HJ,$$

$$HJO + \text{Phenol} = \text{Jodphenol} + H_2O.$$

Das Silber- oder Quecksilberoxyd kann das gleiche Resultat durch Verminderung der J'-Ionkonzentration hervorbringen. Allerdings muss besonders betont werden, dass eine solche Annahme einer Wirkung der HJO in Reaktionen, wo Jod eine substituierende Wirkung ausübt, speziell im Bereich der organischen Chemie, nur mit äusserster Vorsicht und nach experimenteller Prüfung gemacht werden darf.

4. Aus Analogiegründen ist es wahrscheinlich, dass die für Jod gefundenen Ergebnisse auch für Brom und Chlor gelten werden.

Die Reaktionen von Brom- und Chlorion sind verhältnismässig wenig untersucht worden. Es existieren aber, soweit mir bekannt, keine Versuche, wo die Anwendung des obigen, für die Oxydation von Jodion aufgestellten Satzes auf die Oxydation von Br' oder Cl' unmöglich ist. Man darf also erwarten, dass bei der Oxydation von Chlorion, resp. von Bromion eine primäre Bildung der Hypochlorit-, resp. der Hypobromitstufe erfolgen wird. Einige Beispiele dieser Vorgänge werden in der folgenden Abhandlung gelegentlich ausgeführt werden.

Auch in den Brom- und Chlorlösungen scheinen $HBrO$ und $HClO$ die aktiven Bestandteile zu sein. Nach Jakowkin[2]) ist eine Chlorlösung weitgehend nach folgendem Schema hydrolysiert:

$$Cl_2 + H_2O \rightleftarrows HClO + Cl' + H'.$$

Klimenko[3]) fand, dass die Zersetzung einer Chlorlösung im Sonnenlicht ($Cl_2 + H_2O \rightarrow 2\,HCl + {}^1/_2\,O_2$) durch Zusatz von HCl, wodurch das Jakowkinsche Gleichgewicht stark nach der linken Seite verschoben wird, stark verzögert wurde. Da die Verschiebung des Gleichgewichts eine Verminderung der $HClO$-Konzentration bedeutet, so ist zu schliessen, dass die Anwesenheit von $HClO$ für die Sauerstoffbildung massgebend ist. Auch für die Chloratbildung aus Chlor und Alkali hat Förster[4])

---

[1]) Luther und Schilow (loc. cit. S. 804) nehmen ein Gleichgewicht zwischen Jod und Phenol als möglich an, um diese Reaktion zu erklären.

[2]) Diese Zeitschr. **29**, 613 (1899).

[3]) Ber. d. d. chem. Ges. **28**, 2558 (1895).

[4]) Journ. f. prakt. Chemie **63**, 141 (1901).

gefunden, dass die Reaktion über die Hypochloritstufe geht. Die Reaktion zwischen Brom und Alkali verläuft ebenfalls in ganz ähnlicher Weise.

5. Zum Schluss teile ich einige Berechnungen über das elektromotorische Verhalten der unterjodigen Säure und Jodsäure mit[1]).

Die Oxydationspotentiale der drei Elektroden: unterjodige Säure → Jodion, unterjodige Säure → Jod und Jodat → unterjodige Säure, wurden mit Hilfe der folgenden Daten aus der neuen Arbeit von Luther und Sammet[2]) berechnet:

Die Konstante $\frac{(H')^6 (JO_3') (J')^5}{(J_2)^3} = 2{\cdot}8 \,.\, 10^{-47}$ bei 25°.

Die Konstante $\frac{(H')(HJO)(J')}{J_2} =$ annähernd $1 \,.\, 10^{-9}$,

$(> 10^{-10}$ und $< 10^{-8})$,

und die Potentiale in der Form:

$$E_{\text{Elektrode}} - E_{\text{Tropfelektrode}} = E_0 + \frac{RT}{nF} \ln \left(\frac{C_1^{\,a} C_2^{\,b}}{C_3^{\,c}} \right),$$

$$E_{(\text{Jod} - J')} = 0{\cdot}905 + 0{\cdot}0295 \log \frac{J_2}{(J')^2},$$

$$E_{(JO_3' - J')} = 1{\cdot}362 + 0{\cdot}0098 \log \frac{(JO_3')(H')^6}{(J')}.$$

Folgende Werte wurden berechnet:

$$E_{(HJO - J')} = 1{\cdot}17 + 0{\cdot}0295 \log \frac{(HJO)(H')}{(J')},$$

$$E_{(HJO - \text{Jod})} = 1{\cdot}43 + 0{\cdot}0295 \log \frac{(HJO)^2 (H')^2}{(J_2)},$$

$$E_{(JO_3' - HJO)} = 1{\cdot}46 + 0{\cdot}0148 \log \frac{(JO_3')(H')^5}{HJO},$$

In der folgenden Tabelle ist eine Zusammenstellung der elektromotorischen Kräfte (E_0). Die Werte in der zweiten Kolonne wurden mit Hilfe der Jakowkinschen Konstante $\frac{(HClO)(Cl')(H')}{(Cl_2)} = 448 . 10^{-4}$ (bei 25°) und der von Luther und Sammet angegebenen Werte[3]) berechnet.

---

[1]) Vergl. Luther, Zeitschr. f. Elektrochemie **8**, 601 (1902).

[2]) Zeitschr. f. Elektrochemie **11**, 293 (1905).

[3]) Die auf ClO_3' bezüglichen Werte sind unter Voraussetzung der Richtigkeit der von Sand gemachten Annahmen über den Verlauf der von ihm untersuchten Reaktion berechnet (Sand, Diese Zeitschr. **50**, 465. 1904).

$E_{Jod-J'}$	= 0·905	$E_{Chlor-Cl'}$	= 1·68
$E_{HJO-J'}$	= 1·17	$E_{HClO-Cl'}$	= 1·78
$E_{JO_3'-J'}$	= 1·362	$E_{ClO_3'-Cl'}$	= 1·79
$E_{HJO-Jod}$	= 1·43	$E_{HClO-Chlor}$	= 1·88
$E_{JO_3'-Jod}$	= 1·454	$E_{ClO_3'-Chlor}$	= 1·81
$E_{JO_3'-HJO}$	= 1·46	$E_{ClO_3'-HClO}$	= 1·79

Sämtliche Zahlen gelten für 25° und sind auf den Ostwaldschen absoluten Nullpunkt bezogen. Aus der Tabelle geht ohne weiteres hervor, dass ClO_3', $HClO$ und Cl_2 stärkere Oxydationsmittel sind als JO_3', HJO und J_2. Ferner ist ersichtlich, dass Jodsäure innerhalb eines weiten Konzentrationsgebietes ein stärkeres Oxydationsmittel ist, als eine Hypojoditlösung von gleicher Konzentration.

Es scheint mithin (da Hypojodit und nicht Jodat in der primären Reaktion bei der Oxydation von Jodion entsteht), als ob der Reaktionsweg weniger durch die energetischen Eigenschaften der einzelnen Komponenten der Reaktion bedingt ist, als durch den chemischen Charakter der reagierenden Substanzen. Diesen Satz jetzt schon zu verallgemeinern, wäre verfrüht. Jedenfalls ist die Frage, wovon der Reaktionsweg abhängt, von grossem Interesse.

Zusammenfassung.

1. Die Theorie von Förster und Gyr, dass bei der Oxydation von Jodion zu Jodat das Jodat sekundär entsteht, ist durch Untersuchungen der Reaktionen von Jodion mit $KMnO_4$, mit $HClO$ und mit Ozon geprüft und bestätigt worden. Es ist gezeigt worden, dass an Stelle der von Förster und Gyr angenommenen primären Jodbildung ebenso gut eine primäre Hypojoditbildung gesetzt werden kann.

2. Aus vorhandenen kinetischen Untersuchungen über die Reaktionen des Jodions mit H_2O_2-, $K_2S_2O_8$-, H_3AsO_4- und HJO_3-Lösungen geht nahezu mit Sicherheit hervor, dass die primäre Reaktion eine Oxydation des Jodions zur Hypojoditstufe ist.

3. Der gleiche Mechanismus (Oxydation des Jodions zur Hypojoditstufe) lässt sich mit den kinetischen Untersuchungen der Reaktionen des Jodions mit $HBrO_3$, $HClO_3$ und Chromsäure vereinbaren.

4. Da in den Reaktionen des Jodions mit sauerstofffreien Oxydationsmitteln nach den wenigen vorhandenen Angaben eine primäre Hypojoditbildung sehr unwahrscheinlich ist, so kann vorläufig nur folgendes mit einem ziemlich hohen Grad von Wahrscheinlichkeit ausgesprochen werden: Jodion wird von allen sauerstoffhaltigen Oxydationsmitteln primär zu Hypojodit oder unterjodiger Säure oxydiert.

5. Ähnliche Verhältnisse sind mit grosser Wahrscheinlichkeit bei Reaktionen mit Chlor- und Bromion zu erwarten.

6. Es ist nicht unwahrscheinlich, dass die Halogensäuren vom Typus HXO die „aktiven Bestandteile" der wässerigen Halogenlösungen sind.

7. Das normale Oxydationspotential des Vorganges $JO_3' \rightarrow J$ ist höher als dasjenige des Vorganges $HJO \rightarrow J$.

8. Es wurde festgestellt, dass sich Jod in einer Natriumbicarbonatlösung mit Thiosulfat bestimmen lässt, wenn die Lösung genügend Jodion (etwa 0·1-molar) enthält und mit CO_2 gesättigt ist.

Der experimentelle Teil dieser Arbeit wurde im Herbst 1904 abgeschlossen. Nach der Niederschrift derselben wurde ich auf eine Notiz von Scrabal[1]) aufmerksam, der zu praktisch demselben Ergebnisse bezüglich der primären Oxydation des Jodions gelangte. Es scheint mir aber hierdurch die Veröffentlichung dieser Abhandlung keineswegs überflüssig geworden zu sein[2]).

[1]) Chemiker-Zeitung **29**, 550 (1905).

[2]) Um so mehr, da einige seiner Resultate nicht einwandfrei sind, weil er nicht berücksichtigt hat, dass nach Mylius (Ber. d. d. chem. Ges. **20**, 688. 1887) die Gegenwart von J' für das Auftreten der blauen Jodstärke notwendig ist.

Über die verborgenen Gleichgewichte in den p-x-Durchschnitten eines binären Systems, die durch das Auftreten fester Stoffe verursacht werden.

Von

A. Smits.

(Mit 10 Figuren im Text.)

1. van der Waals[1]) hat vor einiger Zeit bewiesen, dass bei einem binären System (A, B) eine der zwei p-T-Linien, nämlich diejenige, welche vom eutektischen Punkte nach dem höchstschmelzenden Stoffe (B) läuft, für den Dreiphasendruck etwas Besonderes zeigen kann.

Es stellte sich nämlich heraus, dass diese p-T-Linie in der Nähe des Tripelpunktes die Richtung der Schmelzlinie (von B) haben muss. Da nun bei den meisten Stoffen $v_l > v_s$ gilt, oder, mit andern Worten, der Stoff sich beim Schmelzen ausdehnt, entspricht eine Druckerhöhung meistens einer Schmelzpunktserhöhung. Deuten wir in der p-T-Projektion (Fig. 1) den Tripelpunkt des Stoffs B mit d an, so wird die Schmelzlinie dg in den meisten Fällen von dem Tripelpunkt aus nach rechts verlaufen, und weil die Dreiphasenlinie cd nahe bei d die Richtung von dg haben muss, so wird diese Dreiphasenlinie die Besonderheit zeigen, dass sie nicht nur ein Druckmaximum, sondern auch ein Temperaturmaximum zeigt, wie es in Fig. 1 in übertriebener Weise gezeichnet ist.

2. Da, wie in der folgenden Mitteilung genauer auseinandergesetzt wird, bei einer dissociierenden Verbindung derselbe Verlauf in grösserm Massstab auftreten kann, und dieser Teil der Dreiphasenlinie bei Verbindungen sehr wichtig ist, kam es mir wünschenswert vor, die p-x-Durchschnitte vom Tripelpunkt aus noch höhern Temperaturen für den soeben besprochenen einfachen Fall zu betrachten, um später die Verbindungen zu besprechen.

3. Die p-x-Durchschnitte bei dem Tripelpunkt und bei einer ein wenig höhern Temperatur sind in Fig. 2 gezeichnet. Wie aus Fig. 1 folgt, findet, bei niedriger Temperatur anfangend, bei dem Tripelpunkt zum ersten Male eine doppelte Schneidung der Dreiphasenlinie statt,

[1]) Verslag koninkl. Akad. 31. Oktbr. 1903, 439.

und demzufolge können, ausser bei dem Tripelpunktsdruck, auch noch bei einem viel höhern Drucke drei Phasen auftreten. Dieser Fall wird in dem p-x-Durchschnitt, mit der Temperatur t_1 übereinstimmend, in Fig. 2 genauer angedeutet. Der niedrigste Dreiphasendruck, oder der Tripelpunktsdruck, wird durch den Punkt g, wo die Flüssigkeitslinie acg, die Dampflinie aeg und die Lösungsisotherme $fceg$ zusammenkommen, angegeben. Der zweite Dreiphasendruck wird durch die Linie ec angegeben und liegt bedeutend höher. Die koexistierenden Phasen haben verschiedene Zusammensetzung und werden durch ec und s angedeutet. Hierin ist c die gesättigte Flüssigkeits- und e die Dampfphase, welche

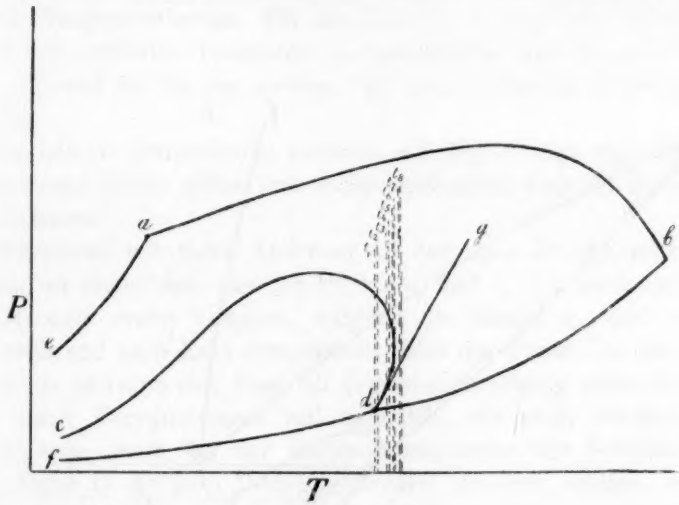


Fig. 1.

mit der festen Phase s koexistieren. Fangen wir mit diesen drei Phasen an, und erniedrigen wir bei konstanter Temperatur den Druck, so gelangen wir, wie Fig. 1 zeigt, in das Gebiet für festes B + Dampf.

Unterhalb des Dreiphasendruckes ecs und oberhalb des Tripelpunktsdruckes von B kann also im stabilen Zustande neben festem B nur Dampf bestehen, und die Linie, welche diese mit festem B koexistierenden Dämpfe andeutet, ist der untere Zweig der kontinuierlichen Löslichkeitsisotherme, nämlich eg.

Die Linie ac gibt die mit den Dämpfen auf der Linie ae koexistierenden ungesättigten Lösungen an. Die Linien cg und eg deuten metastabile Zustände, nämlich übersättigte Lösungen mit ihren koexistierenden Dämpfen an. Die Kurve cf, der obere Teil der Löslichkeitsisotherme, bezeichnet die mit festem B koexistierenden Flüssigkeiten.

Der zweite in Figur 2 gezeichnete p-x-Durchschnitt entspricht einer etwas höhern Temperatur t_2. Wir befinden uns nun oberhalb der Tri-

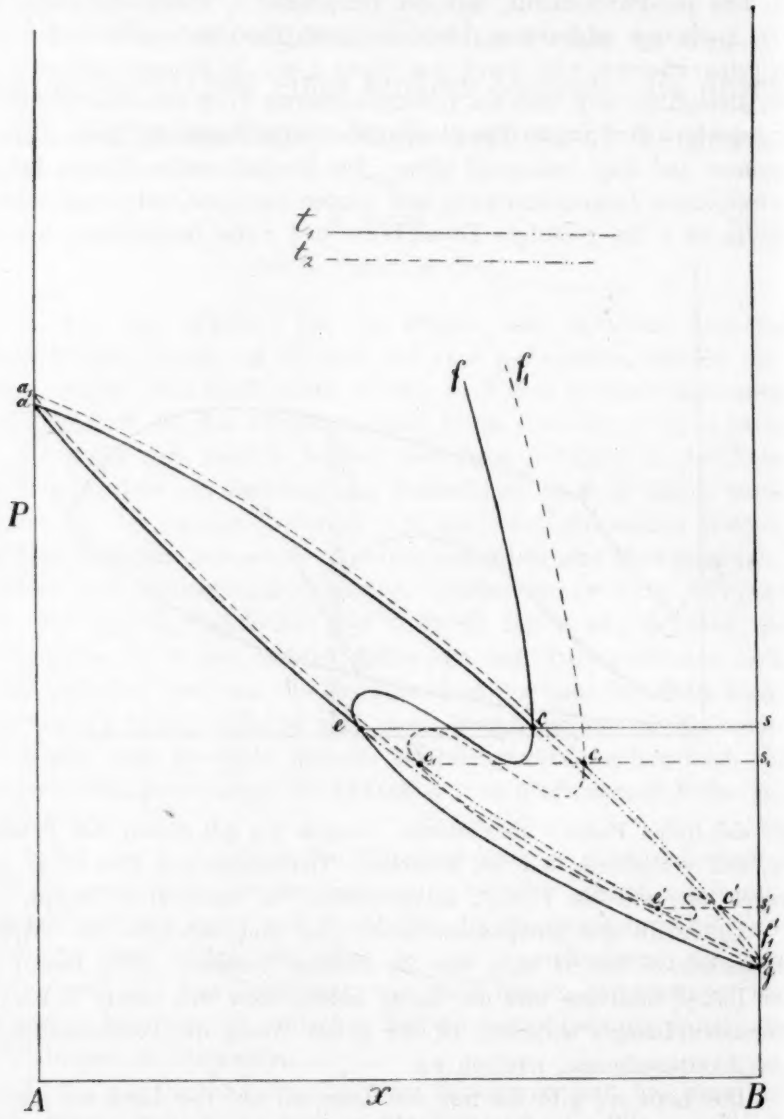


Fig. 2.

pelpunktstemperatur, und der untere Dreiphasendruck ist nun nicht Tripelpunktsdruck, sondern mit dem obern Dreiphasendruck vollkommen vergleichbar. Demzufolge bekommen wir unterhalb des untern

Dreiphasendruckes das Spiegelbild von dem, was oberhalb des höchsten Dreiphasendruckes stattfindet. Die Löslichkeitsisotherme $f_1 c_1 e_1 e_1' c_1' f_1'$ schneidet ein Stück aus dem Gebiet für Flüssigkeit + Dampf aus, wodurch zwischen den zwei dabei auftretenden Dreiphasendrucken — durch die Linien $e_1 c_1 s_1$ und $e_1' c_1' s_1'$ angedeutet, — im stabilen Zustande nur festes B mit Dampf koexistieren kann. Die Linie $c_1' f_1'$ gibt nun, ebenso wie $c_1 f_1$ die mit festem B koexistierenden Flüssigkeiten an, und der Teil $e_1 e_1'$, die mit festem B koexistierenden Dämpfe.

Hinsichtlich des ganzen Verlaufs der Löslichkeitsisotherme ist noch zu bemerken, dass diese Linie zwei Maxima, zwei Minima und vier vertikale Tangenten besitzt. Für den Teil $f_1 c_1 e_1$ liegen die Berührungspunkte der vertikalen Tangenten im metastabilen oder im stabilen Gebiete, während sie für den zweiten Teil $e_1' c_1' f_1'$ sich im labilen Gebiete befinden.

Bei höhern Temperaturen kommen, wie Fig. 1 zeigt, die zwei Dreiphasendrucke immer näher und näher aneinander, und am Ende fallen sie zusammen.

Betrachten wir diese Änderung in dem p-x-Durchschnitt etwas genauer, so ergibt sich, dass die Punkte e_1 und c_1 sich nach unten und zugleich nach rechts bewegen, während die Punkte e_1' und c_1' sich nach oben und nach links verschieben. Was die Punkte a_1 und g_1 anbelangt, so bewegen sich diese bei Temperaturerhöhung nach oben. Das Ende dieser Verschiebungen soll natürlich, wie eben erwähnt, dann erreicht sein, wenn bei der Maximumtemperatur der Dreiphasenlinie (siehe Figur 1) die zwei Dreiphasendrucke identisch werden, und die Punkte c_1 und c_1' ebenso wie e_1 und e_1' zusammenfallen, wobei die Löslichkeitsisotherme die Flüssigkeitslinie nicht mehr schneidet, sondern sie eben in dem Punkt, wo c_1 und c_1' zusammengefallen sind, berührt; bei noch höherer Temperatur kann kein Dreiphasendruck mehr existieren, und die Löslichkeitsisotherme löst sich von der Flüssigkeitslinie ab.

Obgleich dieses sehr einfach aussieht, stellten sich bei der Aufzeichnung der Zwischenstadien einige Schwierigkeiten ein, welche Prof. van der Waals so freundlich war, für mich zu heben, indem er mir einige T-x-Durchschnitte zur Ansicht gab, die Drucken entsprachen, welche resp. kleiner, ebenso gross und grösser als der Maximumdreiphasendruck waren, in denen also gerade dieselbe Reihenfolge der Zustände vorkam[1]).

Was in den Figg. 3, 4 und 5 in Übereinstimmung hiermit ge-

[1]) Siehe van der Waals, Verslag. koninkl. Akad. 24. Juni 1905, 185.

zeichnet ist, lässt sich in folgender Weise in Worte bringen. Wenn die zwei Dreiphasendrucke sich so weit genähert haben, dass die zwei Zweige der Löslichkeitsisotherme einander berühren sollten, dann

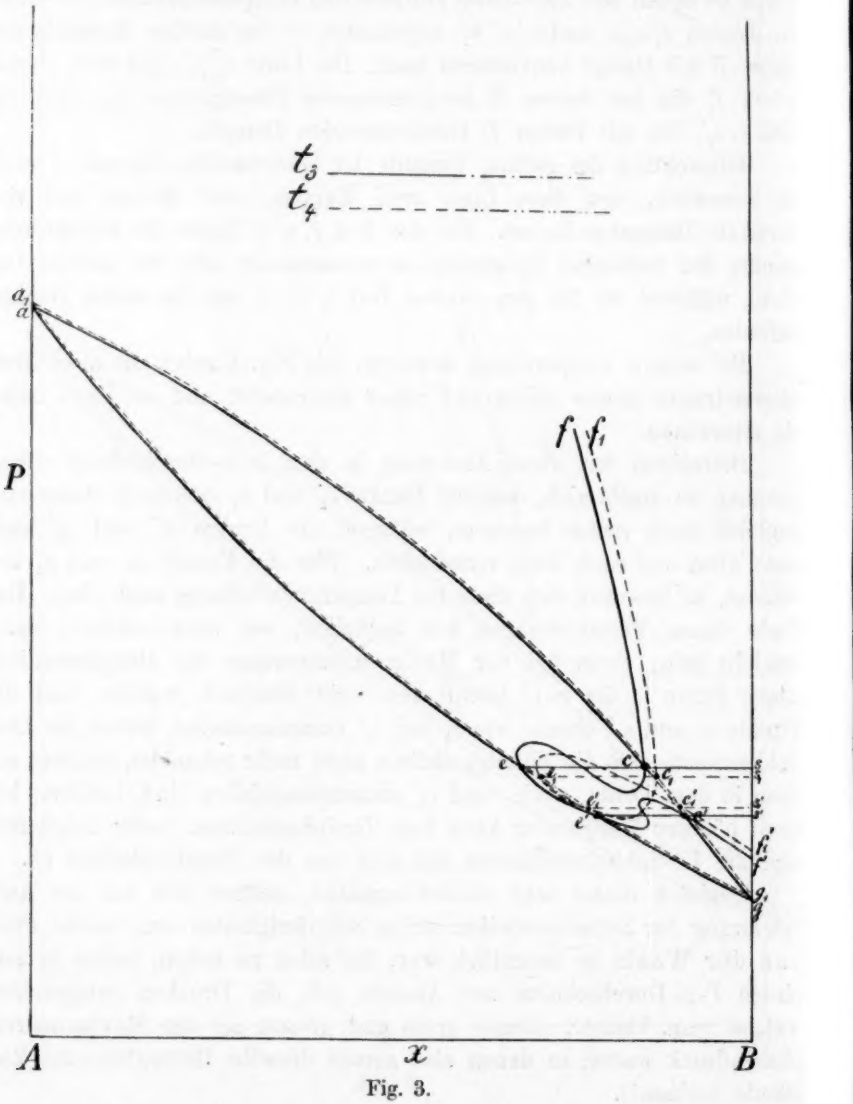


Fig. 3.

findet eine Schneidung statt, und wir bekommen eine Linie, wie sie in Fig. 3 durch $f_1 c_1 e_1' c_1' f_1'$ angegeben ist. Sogleich darauf, d. h. bei etwas höherer Temperatur tritt, wie es in Figur 4 gezeichnet ist, eine

Abschnürung ein, und wir bekommen zwei Löslichkeitsisothermen: die eine ist $f c c' f'$, und die andere bildet eine geschlossene Linie $e e' d$,

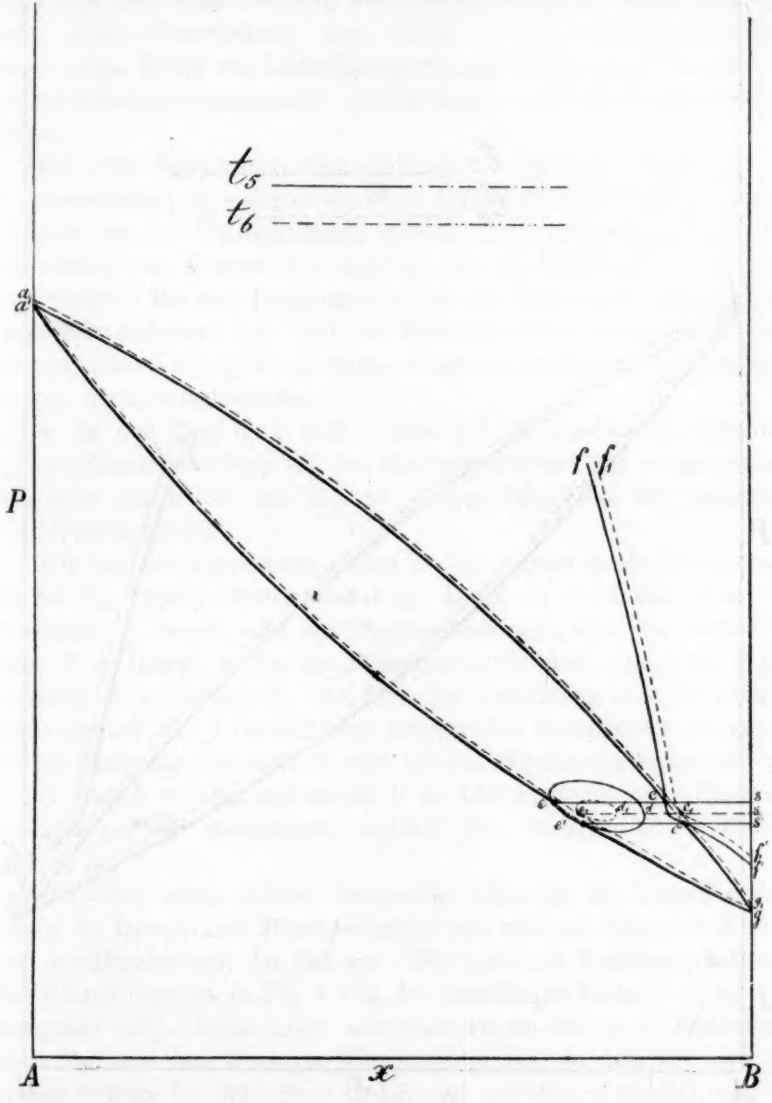


Fig. 4.

welche zum Teil ($e e'$) durch das stabile Gebiet geht. Bei der Maximumtemperatur der Dreiphasenlinie sind die zwei Dreiphasendrucke $e c s$ und $e' c' s'$, wie es in dem der Temperatur t_6 entsprechenden

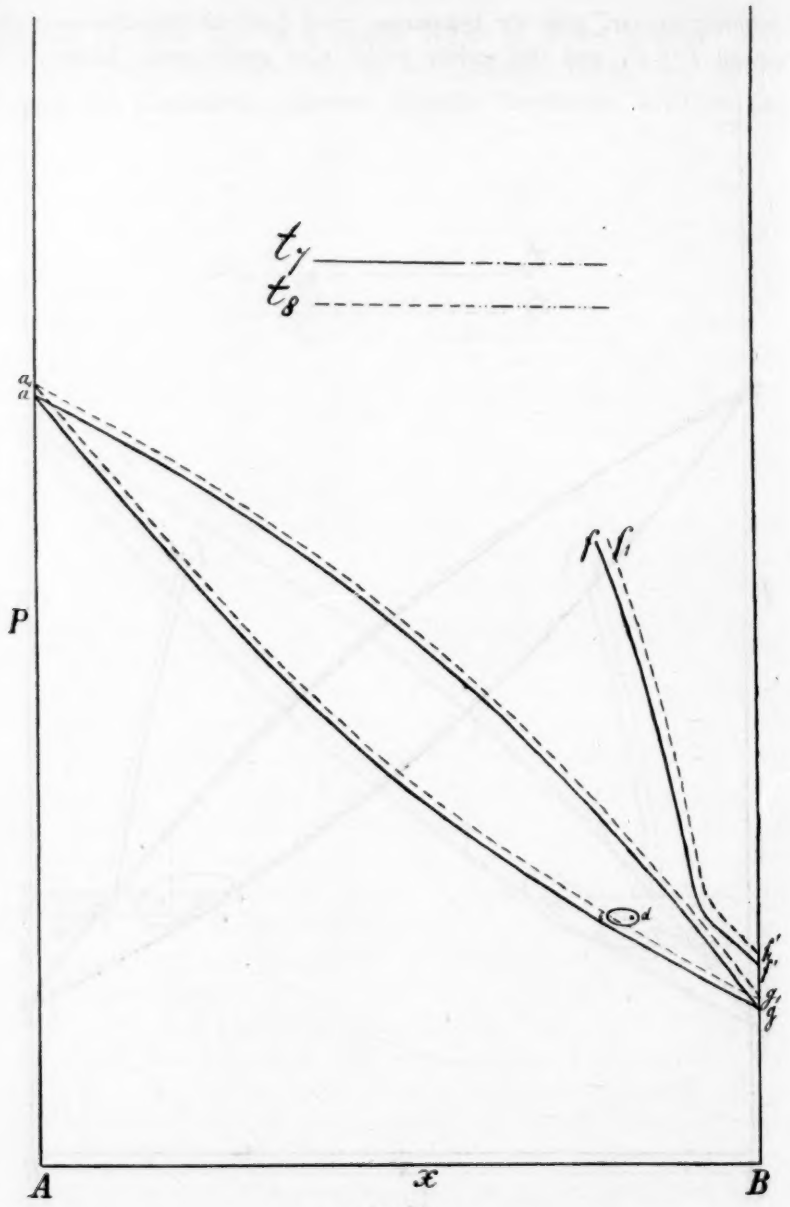


Fig. 5.

Durchschnitt in Fig. 4 gezeichnet ist, zusammengefallen, und die Löslichkeitsisotherme $f_1 e_1 f_1'$ schneidet nun nicht mehr die Flüssigkeitslinie, sondern berührt sie nur in dem Punkte e_1.

Mit Ausnahme dieses Punktes verläuft sie also ganz im stabilen Gebiet. Der andere geschlossene Zweig schneidet nun auch die Dampflinie nicht mehr, sondern berührt sie nur in e_1; ferner ist dieser Zweig durch Verschiebung vom Punkte d nach d_1 eingeschrumpft. Dieser zweite Zweig der Löslichkeitsisotherme befindet sich also bei der Maximumdreiphasentemperatur teils im labilen und teils im metastabilen Gebiet.

Bei einer Temperatur etwas oberhalb der Maximumtemperatur der Dreiphasenlinie t_7 ist, wie man aus Fig. 5 ersieht, die Löslichkeitsisotherme ff' ganz von der Flüssigkeitslinie abgelöst; der geschlossene Zweig hat sich ebenso vom Dampfzweig abgelöst und ist dabei noch weiter eingeschrumpft. Bei der Temperatur t_8 hat die Entfernung zwischen der Löslichkeitsisotherme $f_1 f_1'$ und der Flüssigkeitslinie zugenommen, und der geschlossene Zweig ist, nachdem er sich zu einem Punkte zusammengezogen hatte, verschwunden.

4. In den Figg. 6, 7 und 8 habe ich die v-x-Durchschnitte von der v-x-t-Raumdarstellung für den hier besprochenen Fall aufgezeichnet; sie folgen unmittelbar aus den im vorigen Jahre von mir gegebenen v-x-Durchschnitten[1]).

Der mit durchgezogenen Linien in Fig. 6 gezeichnete Durchschnitt gilt für die Tripelpunktstemperatur t_1. Darin ist $aecb$ das Gebiet für Flüssigkeit + Dampf, ehc das Dreiphasendreieck, hed das Gebiet für festes B + Dampf, $bcfm$ das Flüssigkeitsgebiet und $chnf$ das Gebiet für festes B + Flüssigkeit. Die Linie für Fest-flüssig oder die Löslichkeitsisotherme $decf$ berührt den metastabilen Dampfzweig ed gerade auf der Linie für den Stoff B, weil bei der Tripelpunktstemperatur von B, der Dampf, welcher mit festem B im Gleichgewicht ist, vollkommen identisch ist mit demjenigen, welcher mit flüssigem B im Gleichgewicht ist.

Bei einer etwas höhern Temperatur schneidet die Linie für Festflüssig die Dampf- und Flüssigkeitslinie jede zweimal, ebenso wie es in dem p-x-Durchschnitt der Fall war. Die Linie für Festflüssig hat dann eine Gestalt, wie sie in Fig. 6 von der punktierten Linie $f_1 c_1 e_1 c_1' c_1' f_1'$ angegeben ist[2]). Diese Linie schneidet wie in dem p-x-Durchschnitt einen Teil aus dem Flüssigkeit-Dampfgebiet aus, so dass wir zwei getrennte Gebiete für Flüssigkeit und Dampf bekommen, nämlich $a_1 e_1 c_1 b_1$ und $e_1' d_1 h_1 c_1'$. Weiter bringt diese eigentümliche Lage das Bestehen

[1]) Diese Zeitschr. **51**, 193 (1905).

[2]) Bei einer Temperatur, die ein wenig höher als die Tripelpunktskurve liegt, wird ein Teil des Zweiges e_1', c_1', f_1' ausserhalb der Linie für B liegen.

von zwei Dreiphasendreiecken mit sich, nämlich $c_1 e_1 g_1$ und $c_1' e_1' g_1$, zwischen welchen sich das Gebiet für festes $B +$ Dampf $g_1 e_1 e_1'$, zwei Flüssigkeitsgebiete $b_1 c_1 f_1 m$ und $h_1 c_1' f_1'$, und zwei Gebiete für festes $B +$ Flüssigkeit, nämlich $g_1 c_1 f_1$ und $g_1 c_1' f_1'$ befinden.

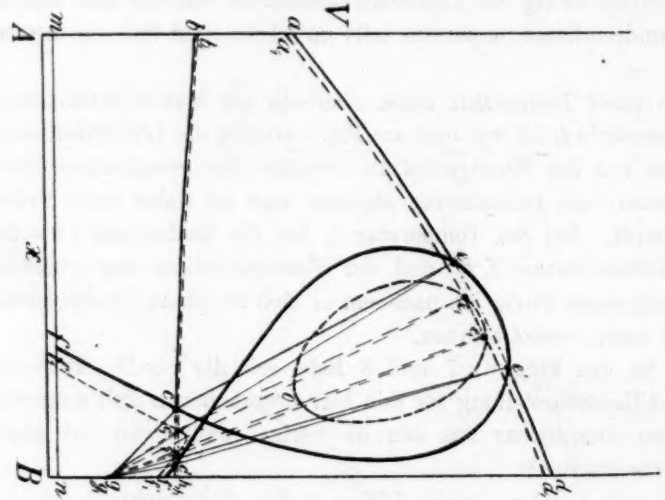


Fig. 6.

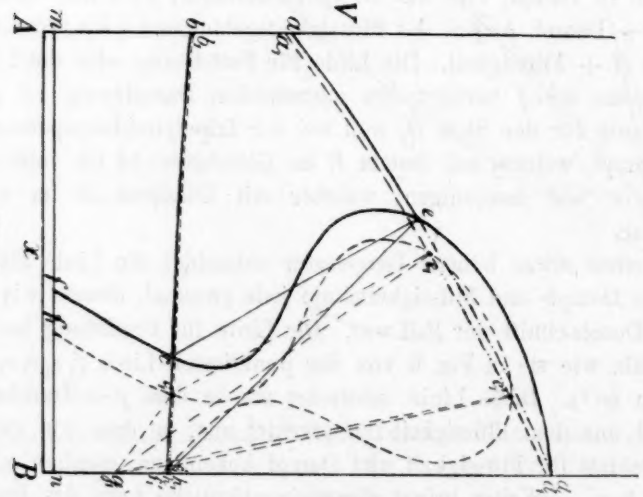
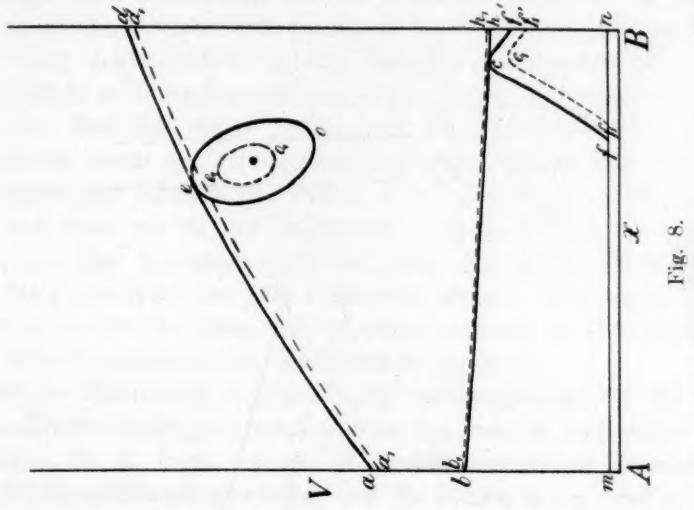
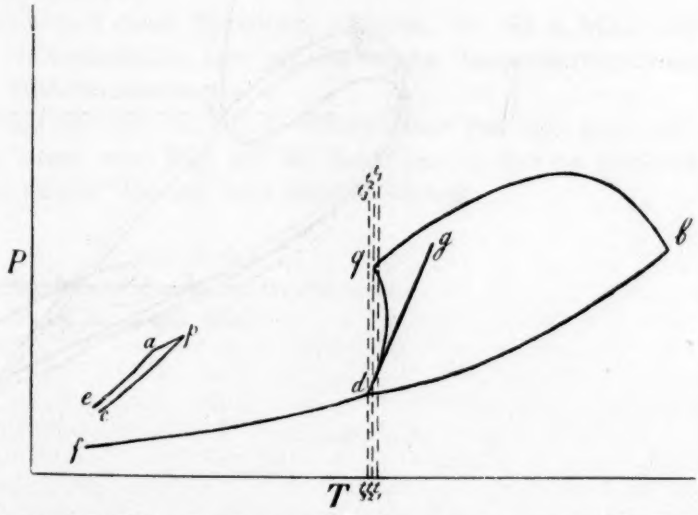


Fig. 7.

Bei Temperaturerhöhung bekommt die Linie für festes $B +$ Flüssigkeit die Gestalt einer Schlinge, wie es in Fig. 7 durch die Linie $f c e' e c' f$ angedeutet ist; gleich darauf folgt Abschnürung und Teilung in zwei

Zweige, nämlich in die Linie $f_1' e_1' e_1 f_1$ und in die geschlossene Linie $e_1 e_1' o$. Bei der Maximumdreiphasentemperatur (Fig. 8) berührt die Linie $f e f'$ die Flüssigkeitslinie und die geschlossene Linie $e o e$ die





Dampflinie. Oberhalb dieser Temperatur lösen sich beide Linien von der Flüssigkeits-, resp. Dampflinie ab, und die geschlossene Linie $e_1 o_1 e_1$ verschwindet in dem metastabilen Gebiet, nachdem sie sich zu einem Punkte zusammengezogen hatte.

5. Fig. 9 zeigt den interessantesten Teil der Projektion der p-t-x-Raumdarstellung auf die p-t-Ebene für den Fall, dass, wie bei

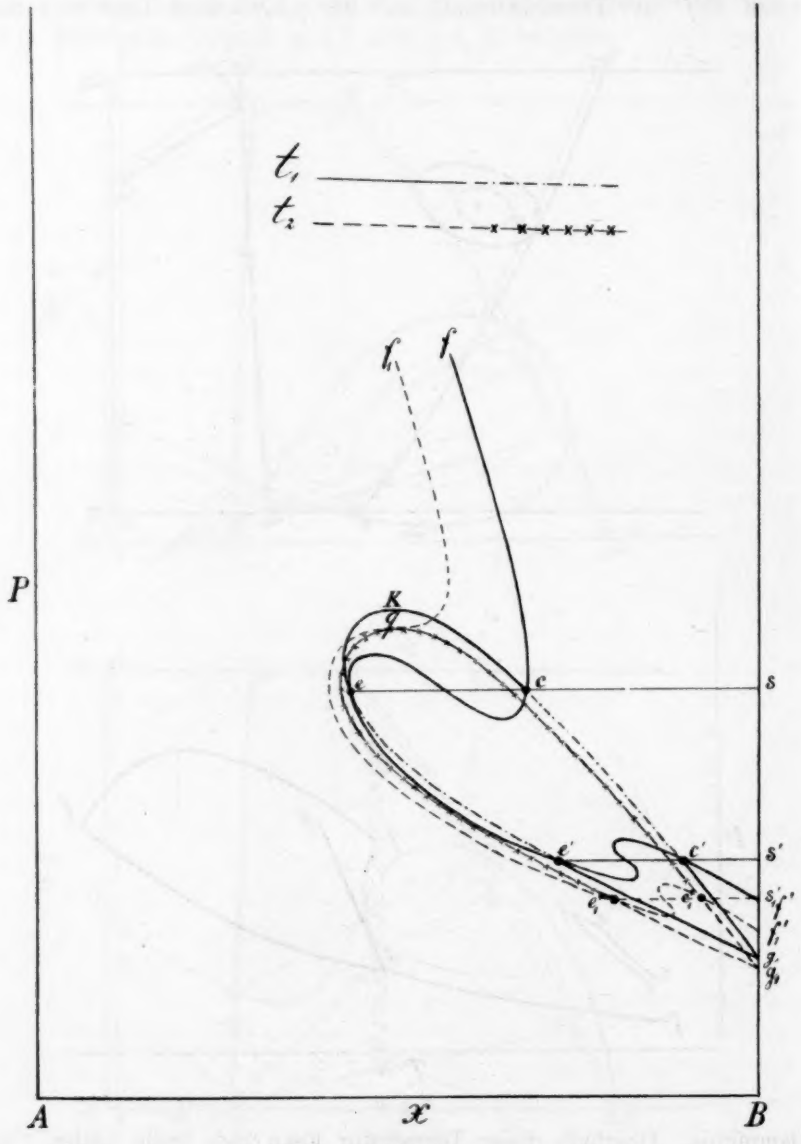


Fig. 10.

Äther und Anthrachinon, die Faltenpunktskurve der Löslichkeitslinie begegnet. In dieser Figur ist nun ausserdem die Möglichkeit voraus-

gesetzt, dass die zweite Faltenpunktstemperatur t_2 einer gesättigten Lösung oberhalb der Tripelpunktstemperatur t_3 liegt. Fig. 10 gibt für diesen Fall die mit den Temperaturen t_1 und t_2 (siehe Fig. 9) übereinstimmenden p-x-Durchschnitte wieder. Der Durchschnitt für t_1 weicht von dem zweiten Durchschnitt in Fig. 2 nur darin ab, dass der Flüssigkeitszweig kontinuierlich in den Dampfzweig übergeht mit dem Faltenpunkt in k. Betrachten wir nun etwas niedrigere Temperaturen, so sehen wir, dass der untere Dreiphasendruck kleiner und der obere grösser wird, indem der Faltenpunktsdruck fällt. Infolge dieser letzten zwei Änderungen kommen die Punkte e, c und k immer näher aneinander, und wenn wir bei der Temperatur t_2 angelangt sind, so sind die Punkte e, c und k zusammengefallen, oder, mit andern Worten, der obere Dreiphasendruck ist jetzt Faltenpunktsdruck. Von diesem Umstand wird in dem der Temperatur t_2 entsprechenden p-x-Durchschnitt, der in Fig. 10 gezeichnet ist, Rechenschaft gegeben.

Bei der Temperatur t_3, der Tripelpunktstemperatur, für die hier kein p-x-Durchschnitt gezeichnet worden ist, weil er unmittelbar aus demjenigen für t_2 folgt, ist der übriggebliebene untere Dreiphasendruck Tripelpunktsdruck geworden, und die Punkte e_1', c_1' und g_1 sind zusammengefallen.

Unterhalb dieser Temperatur bestehen, wie schon früher erwähnt, die p-x-Durchschnitte über ein bestimmtes Temperaturtrajekt nur aus einer Löslichkeitsisotherme.

Dass der hier in Fig. 4 vorausgesetzte Fall sich nicht oft realisieren lassen wird, liegt auf der Hand, dass er aber ein möglicher Fall ist, ist meiner Meinung nach nicht zweifelhaft.

Amsterdam,
Chemisches Laboratorium der Universität,
Juni 1905.

Referate.

14. Über die Grenzen der Mischbarkeit von Borsäureanhydrid und Boraten im Schmelzfluss von W. Gürtler (Zeitschr. f. anorg. Chem. **40**, 225—253 1904). Der Verf. hat bei seinen Studien drei Typen angetroffen:

1. Gruppe. Alle Mischungen dieser Oxyde mit B_2O_3 von der äquivalenten (berechnet auf Orthoborat) Menge bis zu reinem B_2O_3 liefern klare homogene Schmelzen. Hierher gehören die Oxyde von *Li, K, Na, Rb, Cs, Tl* und *Ag*.

2. Gruppe. Die Mischungen bilden sämtlich bei höhern Temperaturen klare homogene Schmelzen; beim Abkühlen tritt aber innerhalb eines bestimmten Konzentrationsintervalls Entmischung unter Bildung einer Emulsion ein. Dieser Fall entspricht der teilweisen Mischbarkeit zweier Flüssigkeiten und wird repräsentiert durch Gemische von B_2O_3 mit Cu_2O, PbO, Bi_2O_3, Sb_2O_3, As_2O_3, TeO_2, MoO_3, WoO_3 und V_2O_5.

3. Gruppe. Bei dieser bleibt die unvollständige Mischbarkeit bis zu 1400° bestehen. Beim Schmelzen dieser Oxyde mit Borsäure entstehen zwei Schichten, von denen die eine (obere) fast reines B_2O_3 enthält, die untere ein Gemisch des Borats mit Borsäure. Durch geeignete Massnahmen kann die letztere Phase in vielen Fällen in ein kristallisiertes Borat und ein oxydarmes Borsäureglas verwandelt werden. Die Fälle, welche dieser Gruppe angehören, sind am eingehendsten untersucht worden. Auf diese Weise ist eine grössere Anzahl von Verbindungen nachgewiesen, und die Existenz einer vielleicht noch grössern Anzahl von Verbindungen, die von andern Autoren angegeben worden sind, ist widerlegt worden. Die Versuche erstrecken sich auf die Borate von *Mg, Co, Ni, Cu, Zn, Cd, Ba, Sr, Ca, Mn, Ce^{III}, Di, La, Sa, Ga*. Wegen der Einzelheiten sei auf das Original verwiesen. *W. Böttger.*

---

15. Die Valenz und das periodische System, Versuch einer Theorie der Molekularverbindungen von R. Abegg (Zeitschr. f. anorg. Chem. **39**, 330—380. 1904). Der wesentliche Teil dieser Abhandlung ist bereits früher (1902) in Christiana Videnskabs-Selskabets Skrifter unter dem Titel: „Versuch einer Theorie der Valenz und der Molekularverbindungen", erschienen. In der neuern Fassung sind einige Begriffe, z. B. Affinität und Valenz, schärfer definiert als in der ersten Schrift, und ebenso wird die einmal angenommene Bedeutung strenger eingehalten.

Den eigentlichen Kern dieser Schrift bildet der Versuch, den Unterschied zwischen den chemischen Verbindungen im engern Sinne, deren Bestand auf die Wirkung von Kräften zwischen Atomen zurückgeführt wird, und den Molekularverbindungen, bei denen Kräfte zwischen den Teilmolekülen ins Spiel treten, zu beseitigen, da die Unterscheidung dieser beiden Klassen der innern Begründung entbehre und willkürlich sei. Das Problem besteht also darin, den Bestand der sog. Molekularverbindungen auf Kräfte zwischen den Atomen zurückzuführen.

Es wird demzufolge angenommen, dass auch die Teilmoleküle durch Bind-

ungen zwischen einzelnen ihrer Atome zusammengehalten werden. Da man nun bisher bei Annahme der bekannten Valenzwerte die Teilmoleküle für gesättigt hielt, ergibt sich weiter die Notwendigkeit, die Ansichten über die Valenz der Elemente zu erweitern. Diese Erweiterung wird in der Weise vorgenommen, dass den Wertigkeiten Polarität (positive und negative Werte) erteilt werden. Ob in einem gegebenen Falle dann die positive oder negative Valenz in Wirksamkeit tritt, hängt von dem andern elementaren Bestandteil ab. Für die Valenzen der Elemente in den verschiedenen Gruppen des periodischen Systems ergibt sich die folgende Anordnung:

	1	2	3	4	5	6	7
Normalvalenzen	+1	+2	+3	±4	−3	−2	−1
Kontravalenzen	(−7)	(−6)	(−5)		+5	+6	+7

Die kleinern Valenzwerte, deren Affinitäten stärker entwickelt sind, werden als Normalvalenzen, die grössern mit schwächern Affinitäten als Kontravalenzen bezeichnet. Je ausgeprägter die Normalvalenz ist, um so weniger ist es die Kontravalenz. Von den Elementen der drei ersten Gruppen sind noch keine typischen Verbindungen bekannt, die zu der Annahme berechtigen, dass diese Elemente negative Valenzen betätigen können. Dagegen betätigen die Elemente der andern Gruppen in ausgesprochener Weise positive Kontra- und negative Normalvalenzen. Z. B. der Stickstoff in den Verbindungen NH_3, resp. N_2O_5 positive, resp. negative Valenzen, da die Normalvalenz des Wasserstoffs positiv und die des Sauerstoffs negativ ist. Es wird dann dargelegt, wie in zweifelhaften Fällen der Charakter der Valenz erkannt werden kann, nämlich durch die Ionenbildung, die Hydrolyse, die Stellung im periodischen System gegenüber den Verbindungsgenossen und durch die Formel der Verbindung, falls die Maximalvalenzen der Komponenten ins Spiel treten.

Im zweiten Teil wird die Existenz von Komplexen aus Molekülen gleicher und von solchen aus Molekülen verschiedener Zusammensetzung behandelt und im Zusammenhange damit die Beziehung zwischen der Dissociation in Lösung und Association der Komponenten eines homogenen Gemisches. Sehr eingehend wird die Bildung komplexer Ionen auf Grund der Affinität der Kontravalenzen besprochen, und im besondern wird für die geringere Beständigkeit von komplexen Kationen, die aus einem Neutralteil und einem Kation bestehen, gegenüber komplexen Anionen, die als Einzelion ein Anion enthalten, eine plausible Deutung gegeben (die Kontravalenz des Kations ist weniger ausgeprägt als die des Anions), ebenso für die zunehmende Beständigkeit analoger Komplexe in einer Vertikalreihe des periodischen Systems mit der Abnahme des Atomgewichts bei Kationen und mit der Zunahme des Atomgewichts bei Anionen. Des weitern wird die Existenz von Sauerstoffsäuren als Funktion der Affinität der Wertigkeit der Elemente erörtert, und im Zusammenhange damit wird eine Darstellung für die Betätigung der Kontravalenzen gegeben. Diese ist allerdings so kompliziert, dass sie kaum das Verständnis erleichtern dürfte.

Besondere Beachtung verdient die Einreihung der Edelgase und der Elemente der Eisen—Platingruppen. Dieselben werden zusammen in eine Gruppe vor die erste und hinter die letzte gestellt, so dass z. B. *Ne* nach *F* und vor *Li* steht. Die Glieder der Hauptserie dieser Gruppe (Edelgase) besitzen die positive Normalvalenz 0 und die negative Kontravalenz 8, die Glieder der Nebenserie (*Fe*, *Pt*) dagegen die positive Kontravalenz 8 und die negative Normalvalenz 0.

Ein weiterer Abschnitt ist der Besprechung der Valenzverhältnisse des Kohlenstoffs und des Verhältnisses dieser Ansichten zu frühern Theorien gewidmet. Endlich kommen in einem Anhang die physikalische Natur der polaren Valenzen und die neuern Ansichten über das Wesen der Elektrizität zur Sprache. In betreff dieses Teils möge erwähnt werden, dass nach der Ansicht des Verf. der Zusammenhalt undissociierter Moleküle nicht durch die elektrostatische Anziehung der Elektronen bedingt ist.

Wie aus dieser Übersicht zu ersehen ist, werden in dieser Abhandlung viele Fragen behandelt, die jeden Chemiker interessieren. Schon darum kann sie vielseitiger Beachtung sicher sein. Indessen kann nicht verschwiegen werden, dass der Verf. das Studium und Verständnis dieser Abhandlung durch ungenügende Trennung des Wesentlichen und Unwesentlichen ziemlich erschwert hat. Auch werden bisweilen ungenügend oder gar nicht experimentell gestützte (sondern nur auf Annahmen gegründete) Ansichten als Argumente für eine Folgerung angesehen und damit für die Richtigkeit einer Hypothese, auf die jene Folgerung gestützt ist. *W. Böttger.*

---

16. Über den durch Schmelzen verursachten gegenseitigen Austausch bei Halogensalzgemischen von N. Beketoff (Zeitschr. f. anorg. Chem. **40**, 355—371. 1904). Die Untersuchung beschäftigt sich mit der experimentellen Prüfung der vom Verf. vor mehrern Dezennien ausgesprochenen Regel, dass die Wechselwirkung zwischen Salzen aus gleichwertigen Elementen durch das Bestreben geregelt wird, dass sich möglichst gleiche Massen oder Atome miteinander verbinden. Für ein System, welches aus den Metallen A und A' und den Nichtmetallen B und B' aufgebaut ist, wobei die Masse von A grösser als die von A' und die chemische Masse von B grösser als die von B', ist der Endzustand durch die Beziehung bestimmt, dass $AB + A'B' > AB' + A'B$. In ähnlicher Weise tritt diese Beziehung bei der relativen Beständigkeit analoger Verbindungen hervor.

Der Betrag der Umsetzung wurde aus der Lösungswärme der geschmolzenen Systeme und der beiden möglichen durch mechanisches Mischen hergestellten Salzkombinationen abgeleitet. Die quantitative Verwertung der experimentellen Ergebnisse wird durch Nebenreaktionen beeinträchtigt, die schon von Ostwald beim Schmelzen von Gemischen mit einem gleichen Bestandteil wie $NaCl$ und KCl, $\frac{Na_2SO_4}{2}$ und $NaCl$ beobachtet worden sind. Diese Nebenreaktionen äussern sich in der Weise, dass die Lösungswärme sich mit der Dauer der Aufbewahrung der geschmolzenen Gemische ändert und sich erst durch Liegen oder durch mässiges Erwärmen allmählich dem Werte des mechanischen Gemisches nähert. — Die Systeme, die in dieser Weise untersucht wurden, bestanden aus zwei Salzen mit je zwei verschiedenen elementaren Bestandteilen von *Li*, *Na*, *K* und *Cs*, resp. *Cl* und *J*. Die Regel wurde in allen Fällen bestätigt. Es wird ferner eine Zusammenstellung mitgeteilt, aus der hervorgeht, dass die Bildungswärme in allen den Fällen grösser ist, in welchen Elemente mit möglichst nahestehenden Atomvolumen zusammentreten. *W. Böttger.*

Beitrag zur Kenntnis der P—x- und P—T-Linien für den Fall, dass zwei Stoffe eine Verbindung eingehen, welche in der Flüssigkeits- und Gasphase dissociiert.[1]

Von

A. Smits.

(Mit 10 Figuren im Text.)

Der hier folgende Beitrag bezweckt, für die wichtigsten Besonderheiten der Gleichgewichte zwischen einer Dampf-, Flüssigkeits- und festen Phase, für den Fall, dass diese letzte eine dissociable Verbindung ist, eine zusammenhängende Darstellung zu entwickeln, welche sich der p-x-t-Darstellung, welche kürzlich von Bakhuis Roozeboom entworfen worden ist, und bei der angenommen wurde, dass nur die Komponenten als feste Phasen auftreten können, logisch anschliesst.

1. Für den Fall, dass zwei Stoffe, A und B, eine Verbindung eingehen, will ich drei Fälle unterscheiden.

a. Dass die Dampfspannung der Verbindung zwischen denjenigen der Komponenten liegt (Fig. 1).

b. Dass die Dampfspannung der Verbindung kleiner ist als diejenigen der Komponenten (Fig. 2).

c. Dass die Dampfspannung der Verbindung grösser ist als diejenigen der Komponenten (Fig. 3).

Erwägen wir, dass für den Fall, dass die Verbindung nicht dissociiert, ein p-x-Durchschnitt für das System $A+AB+B$ wie eine Zusammenfügung von den zwei Systemen $A+AB$ und $AB+B$ zu betrachten ist, so ist es nicht schwer, die p-x-Durchschnitte für das System $A+AB+B$ für verschiedene Temperaturen in einer Zeichnung zu vereinen.

2. Betrachten wir nun zuerst den Fall, bei dem die Dampfspannung von AB zwischen denjenigen der Komponenten liegt, so sei bemerkt,

[1]) Verslag koninkl. Akad. 24. Juni 1905.

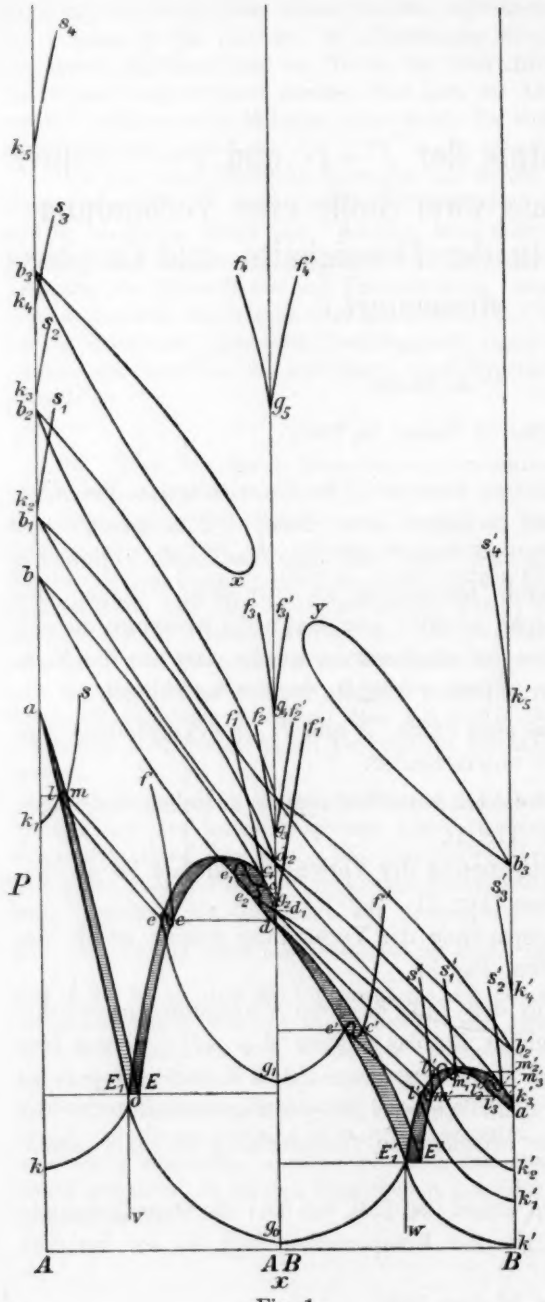


Fig. 1.

dass im System $A + AB$, A der Stoff mit der höchsten und AB derjenige mit der niedrigsten Dampfspannung ist, und dass im System $AB + B$, AB die höchste und B die niedrigste Dampfspannung besitzt. Dies erwägend, gelangt man mittels der schon früher von mir gegebenen[1]) Darstellungen zu Fig. 1, worin die schraffierten Streifen $amEE_1l$, $EE_1ee_1e_2dc_2c_1c$, $dc'E'E_1'e'$ und $E'E_1'l'l_1'l_2'l_3'a'm_3'm_2'm_1'm'$ die Dämpfe und Flüssigkeiten angeben, welche bei verschiedenen Temperaturen mit festen Phasen (A, AB, AB und B) koexistieren.

Wir wollen diese Streifen die mitfestkoexistierenden Zweiphasenstreifen nennen; sie haben die Linie, welche die Punkte E mit E_1, resp. E' mit E_1' verbindet, zur Basis und sind einerseits durch eine Dampflinie und anderseits durch eine Flüssigkeitslinie begrenzt.

[1]) Verslag koninkl. Akad. 19. Dezbr. 1903; diese Zeitschrift **51**, 193 (1905).

Letztere habe ich schon früher Löslichkeitslinie genannt. Der mit fest koexistierende Zweiphasenstreifen, welcher nach dem Stoff mit der

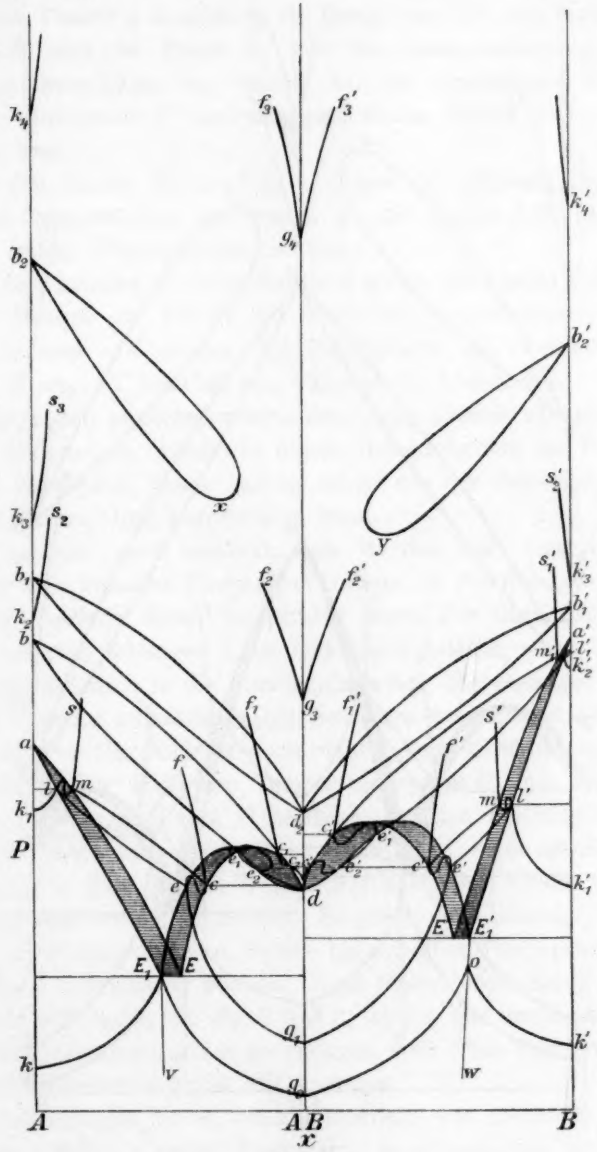


Fig. 2.

niedrigsten Dampfspannung verläuft, hat immer ein Maximum. — Bei und unterhalb der eutektischen Temperatur ist der P-x-Durchschnitt

am einfachsten und für jedes binäre System aus zwei Linien zusammengesetzt, welche die mit festem A oder festem AB, resp. mit festem

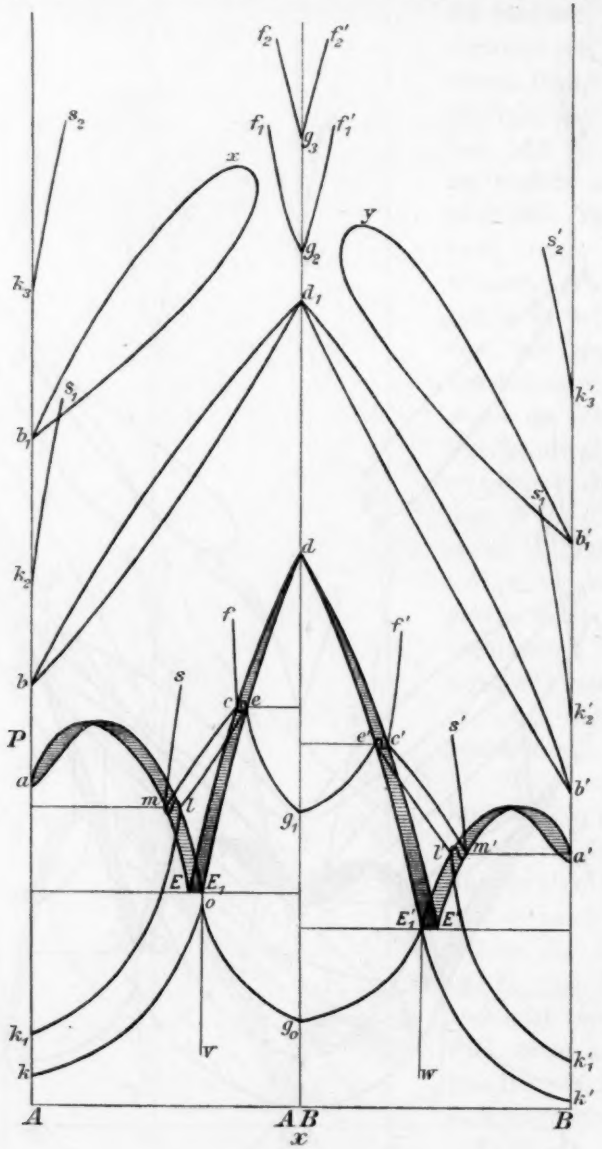


Fig. 3.

AB oder festem B koexistierenden Dämpfe angeben. Solch einen P-x-Durchschnitt finden wir in den Linien $k\,o\,g_0\,E_1'\,k'$, wobei aus-

drücklich erwähnt werden muss, dass og_0 und g_0E_1' keine kontinuierliche Linie bilden, sondern zwei verschiedene Zweige sind, welche sich bei g_0 schneiden.

In dem Punkte o koexistiert ein Dampf mit den zwei festen Phasen A und AB, und der Punkt E_1' gibt die Zusammensetzung und den Druck der Dampfphase an, welche bei der eutektischen Temperatur mit einer Flüssigkeit E' und den zwei festen Phasen AB und B koexistieren kann.

Auf den Linien E_1v und $E_1'w$ liegen die Dämpfe, welche bei niedrigern Temperaturen mit festem A und festem AB, resp. festem AB und festem B koexistieren können.

Bei dem zweiten P-x-Durchschnitt geben die Linien k_1l, g_1e, g_1e' und $k_1'l'$ Dämpfe an, welche mit festen Phasen koexistieren, und die Linien mc und $m'c'$ deuten die Flüssigkeiten an, welche mit den Dämpfen el resp. $e'l'$ koexistieren, während die Linien ms, cf, $c'f'$ und $m's'$ Flüssigkeiten angeben, welche mit festen Phasen koexistieren.

Die Änderungen, welche in diesen Durchschnitten bei Temperaturerhöhung stattfinden, lassen sich so leicht aus der Zeichnung ersehen, dass ihre Besprechung unterbleiben kann.

Nur sei hier noch bemerkt, dass für den Fall, dass die Verbindung eher ihre kritische Temperatur erreicht als die Komponenten, man ein wenig oberhalb dieser Temperatur einen P-x-Durchschnitt erhält, welcher aus zwei Schlingen b_3xb_3 und $b_3'yb_3'$ besteht, wobei die Dampfzweige kontinuierlich in die Flüssigkeitszweige übergegangen sind, und sich eine Öffnung zwischen beiden Schlingen gebildet hat. Hiermit ist jedoch der P-x-Durchschnitt noch nicht vollendet, denn, obgleich man sich oberhalb der kritischen Temperatur von AB und oberhalb des Schmelzpunktes von A und B befindet, könnten bei höhern Drucken noch feste Phasen neben Flüssigkeiten auftreten, wenn nämlich, wie in der Regel der Fall ist, A, B und AB oder zwei dieser drei Stoffe unter Volumenzunahme schmelzen. Es geben die Linien k_5s_4, g_5f_4, g_5f_4' und $k_5's_4'$ die Flüssigkeiten an, welche bei derselben Temperatur mit einer festen Phase koexistieren können. Nach dieser Besprechung von Fig. 1 ist es nicht notwendig, die Fig. 2 und 3, welche den zweiten und dritten Fall wiedergeben, noch näher zu erklären, weil diese Figuren keine wesentlichen Differenzen gegen Fig. 1 zeigen.

3. Interessanter ist es, zu untersuchen, was geschieht, wenn die Verbindung AB ein wenig dissociiert. In diesem Fall ist der totale P-x-Durchschnitt nicht mehr als eine Zusammenfügung von zwei voneinander unabhängigen P-x-Figuren zu betrachten, sondern als ein

Ganzes, und wir gelangen also zu dem paradox lautenden Schluss, dass das Eigentümliche einer Verbindung erst dann ans Licht kommt, wenn die Verbindung sich einigermassen in ihre Komponenten zerlegt. Alle Linien, welche in den Figuren 1, 2 und 3 auf der Linie für die Verbindung unter einer Ecke zusammenkommen, gehen jetzt kontinuierlich ineinander über. Dies gilt nun nicht allein für die Gaslinien, sondern auch für die Linien, welche den mit fest koexistierenden Zweiphasenstreifen begrenzen. Was nun den kontinuierlichen Übergang dieses Zweiphasenstreifens anbelangt, so sei erwähnt, dass dieser nicht dort stattfindet, wo der Zweiphasenstreifen die Linie für AB schneidet, sondern immer links oder rechts von dieser Linie, was von dem gegenseitigen Einfluss und der Dampfspannung der Komponenten abhängt.

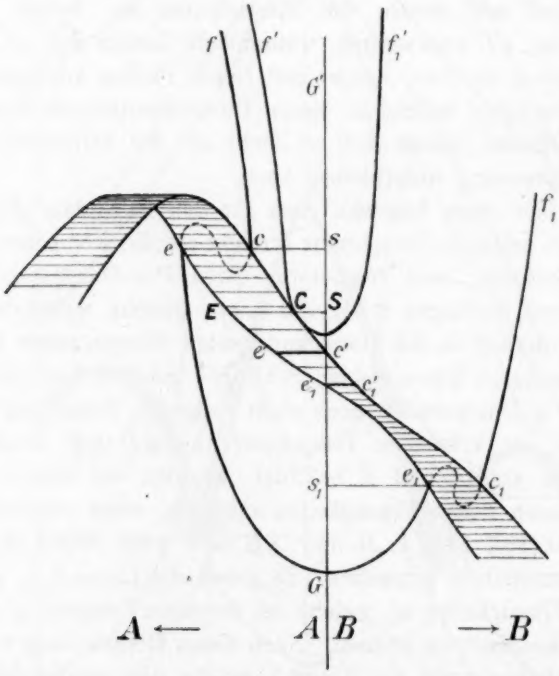


Fig. 4.

Um diesen interessanten Punkt näher zu erklären, habe ich in den Figuren 4, 5 und 6 angegeben, welche Gestalten die in den Figuren 1, 2 und 3 schraffierten Zweiphasenstreifen in der Umgebung der Linie für die Verbindung annehmen werden, für den Fall, dass in der Flüssigkeits- und Gasphase eine geringe Dissociation auftritt. Dass in

diesem Falle auch Dissociation in der festen Phase auftreten wird, ist sehr wahrscheinlich, doch wird diese hier nicht in Rechnung gezogen,

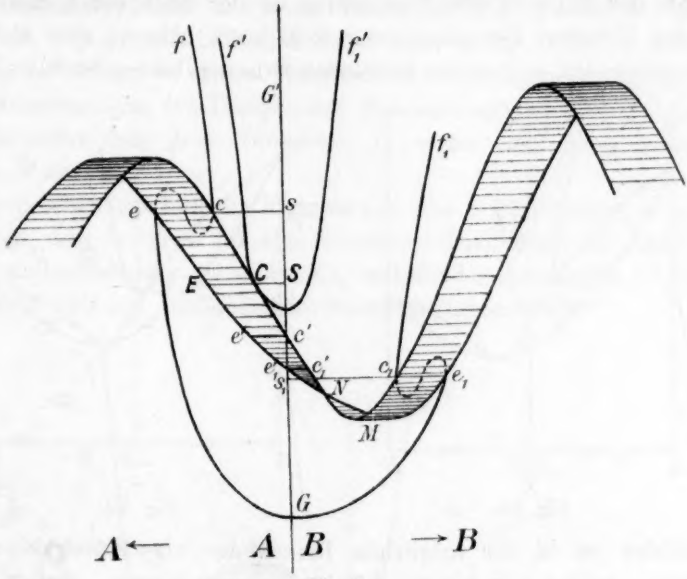


Fig. 5.

erstens, weil sie höchstwahrscheinlich äusserst gering ist, und zweitens, weil bei Berücksichtigung dieser Dissociation die Darstellung sich viel weniger übersichtlich gestaltet.

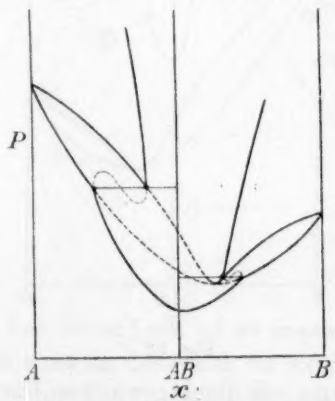


Fig. 5a.

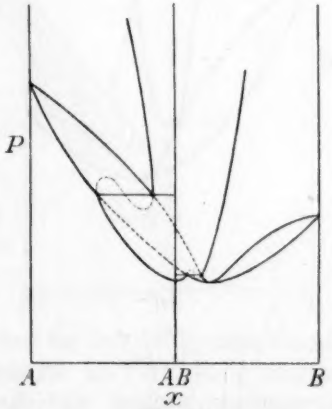


Fig. 5b.

Fig. 4 korrespondiert mit Fig. 1, Fig. 5 mit Fig. 2 und Fig. 6 mit Fig. 3. Bei Fig. 4 ist zu bemerken, dass für den Fall, dass die Dampf-

spannung der Verbindung sich zwischen den Dampfspannungen der Komponenten befindet, die Flüssigkeits- und Dampflinie sich ein wenig jenseits der Linie für die Verbindung an der Seite der Komponenten mit der kleinsten Dampfspannung wohl stark nähern, aber nicht zusammenkommen, so dass ein Kanälchen zwischen beiden bestehen bleibt;

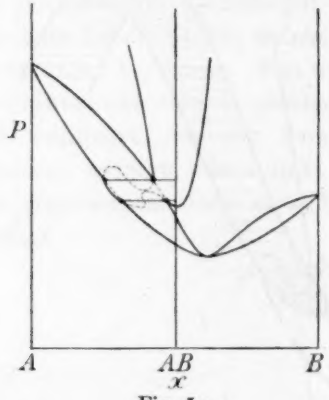


Fig. 5c.

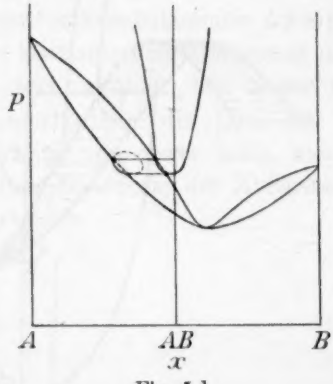


Fig. 5d.

demzufolge ist in der möglichen Reihenfolge von Flüssigkeiten und Dämpfen, welche mit festem AB koexistieren können, kein einziger Punkt anzugeben, wo Dampf, Flüssigkeit und feste Phase dieselbe Zu-

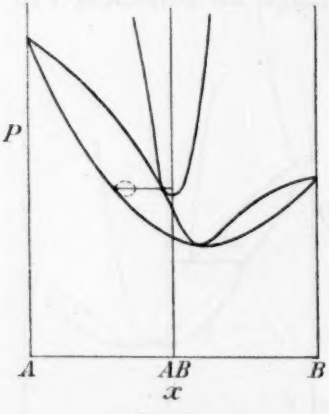


Fig. 5e.

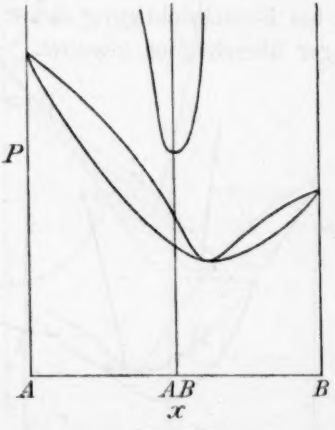


Fig. 5f.

sammensetzung besitzen, und ebensowenig ein Punkt, wo eine Dampf- und Flüssigkeitsphase dieselbe Zusammensetzung haben.

Letzteres ist etwas Besonderes für den Fall, dass die Dampfspannung der Verbindung zwischen denjenigen der Komponenten liegt, denn

ist die Dampfspannung der Verbindung kleiner oder grösser als diejenige der Komponenten, so bekommen wir nach einer Regel von Gibbs einen Dreiphasenstreifen mit einem Minimum, Fig. 5, oder mit einem Maximum, Fig. 6; nun lässt sich leicht aus der Fig. 2 und 3 ableiten, dass an der Stelle, wo dieses Minimum und Maximum M auftritt, die Zusammensetzungen der Dampf- und Flüssigkeitsphase nicht identisch sind, sondern dass diese Gleichheit in einem sehr nahe liegenden Punkte N auftritt.

Besprechen wir nun die Figuren 4, 5 und 6 gleichzeitig, so ist zu bemerken, dass in ihnen für eine bestimmte Temperatur die Lage der zwei Dreiphasendrucke ees und $c_1e_1s_1$ und die kontinuierliche Linie für fest-flüssig oder die Löslichkeitsisotherme angegeben sind.

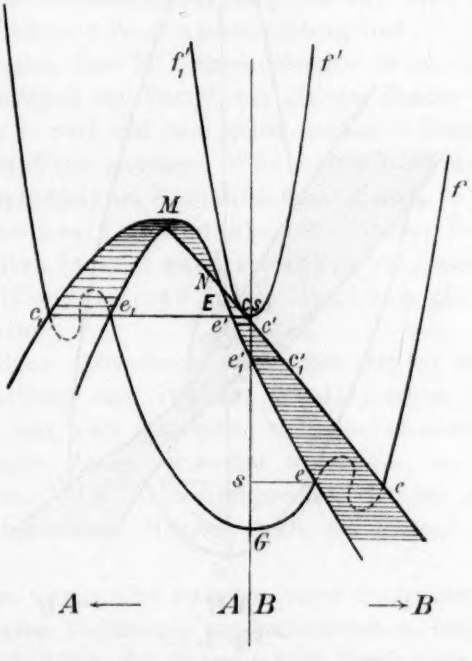


Fig. 6.

Von dieser Linie ist zu erwähnen, dass sie eine horizontale Tangente haben muss an der Stelle, wo sie die Linie für die Verbindung schneidet. Für diesen Fall ist nämlich $x_f = x_s$, oder die Zusammensetzung der flüssigen Phase ist identisch mit der Zusammensetzung der festen Phase, und in diesem Fall folgt aus der für fest-flüssig, von van der Waals gegebenen Gleichung:

$$\frac{dp}{dx_f} = \frac{x_s - x_f}{Vsf} \left(\frac{\partial^2 \zeta}{\partial x_f^2}\right)_{PT},$$

dass:

$$\frac{dp}{dx_f} = 0.$$

Betrachten wir jetzt die Änderungen, welche bei Temperaturerhöhung auftreten, dann ist zu bemerken, dass, wie gleich aus den P-T-Linien deutlich werden wird, es sich hier um Änderungen handelt, welche denjenigen ganz analog sind, welche in der vorigen Abhandlung[1]) erwähnt worden sind.

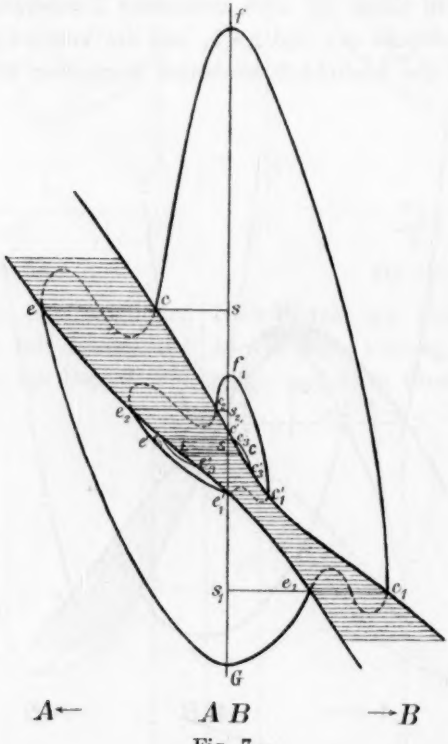


Fig. 7.

Die Dreiphasendrucklinien ecs und $c_1e_1s_1$ nähern sich und fallen bei ECS zusammen.

Dieses Nähern ist in den drei Fällen, Fig. 4, 5 und 6, verschieden; denn während in Fig. 4 die Dreiphasendrucklinie $c_1e_1s_1$ fortwährend steigt, und ecs fällt, ist dies in Fig. 5 und 6 nicht der Fall. In Fig. 5 verschiebt sich die zweite Dreiphasendrucklinie erst nach unten bis

[1]) Diese Zeitschr. **54**, 498 (1906).

zum Minimum und steigt nachher wieder. In Fig. 6 fängt die Dreiphasendrucklinie $c_1e_1s_1$ zuerst zu steigen an, und nachher fällt sie wieder, während ces immer steigt. Die Temperatur, bei der das Zusammenfallen von $c_1e_1s_1$ und ces stattfindet, ist die höchste oder Maximumdreiphasentemperatur.

Es leuchtet ein, dass die Dreiphasendrucklinie $s_1e_1c_1$, bevor sie mit der andern esc zusammenfällt, die mit $e_1'c_1'$ und $e'c'$ angedeuteten Lagen durchlaufen muss. Nun sagt die Dreiphasendrucklinie $e_1'c_1'$, dass die Gasphase e_1' dieselbe Zusammensetzung hat wie die feste Verbindung, während die Flüssigkeit c_1' eine andere Zusammensetzung besitzt. — Die Dreiphasendrucklinie $e'c'$ dagegen lässt uns sehen, dass die flüssige Phase c' und die feste Phase dieselbe Zusammensetzung haben, während die Gasphase e' eine andere Zusammensetzung hat.

Wir sehen also, dass bei keinem einzigen Druck die drei Phasen, fester Stoff, Flüssigkeit und Dampf, von gleicher Zusammensetzung sind, sondern dass sie je zwei und zwei gleich werden. — Dies lässt sich auch in der folgenden Weise aussagen: Wenn eine Verbindung in flüssigem und gasförmigem Zustande dissociiert, so besitzt diese Verbindung keinen Tripelpunkt, denn dieser Punkt ist auseinandergefallen in zwei andere Punkte, wo Dampf und fester Stoff, resp. Flüssigkeit und fester Stoff von gleicher Zusammensetzung sind.

Nachdem diese Abhandlung geschrieben worden war, fand ich zu meiner Überraschung, dass van der Waals[1]) schon 1897 auf einem Wege, den ich hier noch besprechen wollte — es waren schon Zeichnungen zu diesem Zweck entworfen worden —, zu demselben Resultat gelangt war. Die Betrachtungsweise, der ich mich aber hier bedient habe, hat meiner Meinung nach den Vorzug grösserer Übersichtlichkeit.

4. Um den Unterschied zwischen einer dissociierenden und einer nichtdissociierenden Verbindung gut hervortreten zu lassen, denken wir uns den Fall, dass wir die dissociierende Verbindung AB in festem Zustande in einen luftleeren Raum bringen und die Temperatur fortwährend steigen lassen. — Der feste Stoff AB wird dann bei geeignetem Volumen mit seinem Dampf koexistieren, bis der Druck gleich demjenigen vom Punkte e_1' geworden ist; in diesem Augenblick tritt eine dritte Phase auf, nämlich Flüssigkeit.

Weil die Gesamtzusammensetzung immer diejenige von AB sein

[1]) Verslag koninkl. Akad. 21. April 1897, 402.

wird, so muss die Zusammensetzung der Dampfphase notwendig an der einen Seite und diejenige der flüssigen Phase an der andern Seite der Linie für AB liegen, wie auch aus den Fig. 4, 5 und 6 folgt.

Bei Steigerung der Temperatur bleiben die drei Phasen einige Zeit nebeneinander bestehen, und die mit festem AB koexistierenden Dampf- und Flüssigkeitsphasen liegen auf derselben horizontalen Linie. — Die Flüssigkeitsphasen bewegen sich auf dem Flüssigkeitszweig $e_1' c'$ und die Dampfphase auf dem Dampfzweig $e_1' e'$, während die feste Phase natürlich auf der Linie GG' liegt. — Bei einem geeigneten Volumen können die drei Phasen also über den ganzen Druck- und Temperaturtrajekt $e_1' c'$ koexistieren. Während im Punkte e_1' sich eine neue Phase bildete, verschwindet eine in c'. In dem Punkt c' hat nämlich die Flüssigkeit dieselbe Zusammensetzung wie die feste Phase, was in unserm Fall, weil wir von der festen Phase ausgegangen sind, allein dann möglich ist, wenn die Dampfphase verschwunden ist; denn diese Dampfphase hat eine andere Zusammensetzung, nämlich e'.

Ausserhalb des Punktes N ist die Zusammensetzung von Flüssigkeit und Dampf in Fig. 5 und 6, ebenso wie in Fig. 4 immer verschieden, und weil die Linie für die Verbindung AB nicht durch den Punkt N geht, gilt für Fig. 5 und 6 dasselbe wie für Fig. 4.

Bei c' verlassen wir also das Dreiphasengebiet, in das wir bei e_1' eingetreten sind, und festes AB und Flüssigkeit können nun bei höhern Temperaturen nur noch unter höherm Drucke bestehen.

van der Waals hat nun die Temperatur des Punktes e_1' die Maximumsublimationstemperatur, und diejenige des Punktes c' die Minimumschmelzpunktstemperatur oder den eigentlichen Schmelzpunkt der Verbindung genannt.

Weiter sei hier noch erwähnt, dass, wie die Fig. 4, 5 und 6 zeigen, die höchste Dreiphasentemperatur nicht erreicht werden kann, wenn wir von reinem AB ausgehen, weil diese Temperatur mit einer Zusammensetzung korrespondiert, welche mehr A enthält als die Verbindung.

Aus den hier gegebenen Betrachtungen folgt also, dass der meist charakterisierende Unterschied zwischen einem dissociierenden und einem nichtdissociierenden Stoff der ist, dass, während bei einem nichtdissociierenden Stoff die drei Phasen, fester Stoff, Flüssigkeit und Dampf nur bei einer Temperatur bestehen können, sie bei einem dissociierenden Stoff über ein bestimmtes Temperaturtrajekt koexistieren können, oder, mit andern Worten: ein nichtdissociierender Stoff besitzt nur einen Dreiphasenpunkt, ein dissociierender dagegen hat eine Dreiphasenlinie.

Bevor wir die Betrachtung der Fig. 4, 5 und 6 verlassen, sei noch hervorgehoben, dass die Löslichkeitsisotherme bei der Maximumdreiphasentemperatur eine Gestalt hat, wie sie die Linie $f' C f_1'$ angibt. Diese Linie berührt in C den Flüssigkeitszweig und hat, wie schon gesagt, eine horizontale Tangente an der Stelle, wo sie die Linie für die Verbindung AB schneidet. Bei höherer Temperatur löst sich die Löslichkeitsisotherme von der Flüssigkeitslinie ab und bewegt sich in ihrem Ganzen aufwärts.

Falls die Dampfspannung der Verbindung kleiner ist als die der Komponenten, sind in Fig. 5a—5f die P-x-Durchschnitte für einige Temperaturen unterhalb und oberhalb des Schmelzpunktes angegeben, woraus sich die korrespondierenden P-x-Durchschnitte für die zwei übrigen Fälle leicht ableiten lassen.

5. Es leuchtet ein, dass die zwei Dreiphasendrucklinien ecs und $e_1 c_1 s_1$ bei der Maximumdreiphasentemperatur zusammenfallen müssen; doch an welcher Stelle in dem Dreiphasenstreifen dies Zusammenfallen sich abspielt, ist ein Punkt, der auf Grund der hier folgenden P-t-Projektionen, Fig. 8, 9 und 10, näher erklärt werden soll. Fig. 8 entspricht dem Fall eins, Fig. 9 dem Fall zwei und Fig. 10 dem Fall drei. — Die Bedeutung der verschiedenen Linien ist mit Buchstaben angegeben; so bedeutet A den festen Stoff A, B den festen Stoff B, und AB die feste Verbindung AB. L bedeutet Flüssigkeit und G Dampf. E und E' sind die zwei eutektischen Punkte; a und a' die Tripelpunkte von reinem A und B.

Diese P-t-Projektionen zeigen, dass hier immer eine Dreiphasenlinie für $AB + L + G$ existiert, welche aus zwei kontinuierlich ineinander übergehenden Zweigen besteht, und dass hier die in der vorigen Abhandlung besprochenen Erscheinungen in grösserm Masse hervortreten müssen. Wie schon die P-x-Durchschnitte zeigten, ist der Tripelpunkt in die Punkte F und F' auseinandergefallen; in dem Punkte F berührt die Dreiphasenlinie die Linie für $AB + L$ und in F' die Linie für $AB + G$.

Obgleich es sich bei den Systemen $AB + L$ und $AB + G$ um Systeme von zwei Komponenten in zwei Phasen handelt, verhalten sich diese Systeme wie monovariante Systeme, weil die Zusammensetzung von beiden Phasen identisch ist. Dies ist aber nicht der Fall bei dem bivarianten System, flüssiges AB + Dampf und infolgedessen habe ich die Linie für $L + G$, welche in F anfängt, nicht angeben können; bei konstanter Temperatur hängt der Druck noch von dem Volumen ab.

Wählt man das Dampfvolumen sehr klein, dann lässt sich die Linie für $L + G$ natürlich wohl anzugeben.

Hinsichtlich des Punktes F oder des Schmelzpunktes der Verbindung muss hervorgehoben werden, dass dieser Punkt, wie schon aus dem P-x-Durchschnitt erhellte, nicht der Maximumdreiphasentemperatur entspricht: **Dies ist der Grund für die Analogie mit dem Fall, welcher in der vorigen Abhandlung besprochen worden ist.**

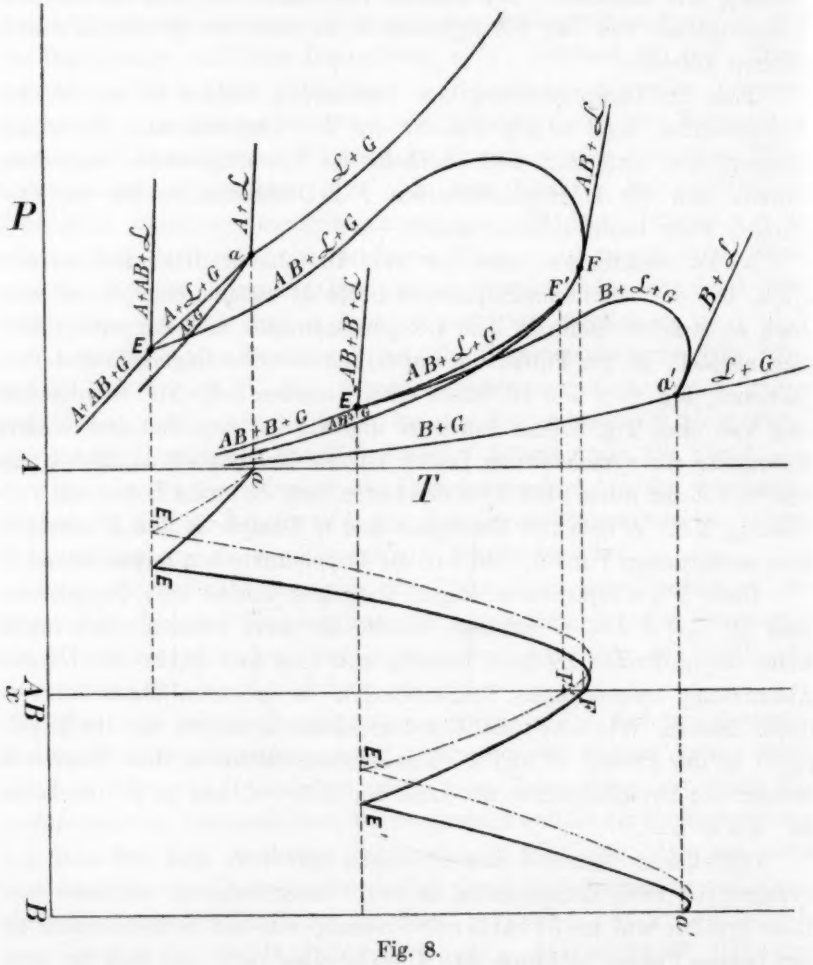


Fig. 8.

Für den Fall 1 hat van der Waals bewiesen, und dasselbe lässt sich für den Fall 2 beweisen, dass die Dreiphasenlinie für $AB + L + G$ bei dem Schmelzpunkt F die Richtung der Schmelzlinie hat. Weil nun in den meisten Fällen $v_l > v_s$, verläuft die Schmelzlinie von dem Schmelzpunkt nach rechts. Dieses Verhalten bringt also die Notwendig-

keit mit sich, dass der Punkt F (siehe Fig. 8a) unterhalb des Punktes R liegt, d. h. bei einem Drucke und einer Temperatur unterhalb derjenigen der Maximumdreiphasentemperatur. Gehen wir also nach höherm Drucke, so ist die Reihenfolge diese: F', F, R. Aus der relativen Lage dieser drei Punkte folgt also unmittelbar, dass, wie es auch in Fig. 4 und 5 angegeben ist, die mit der Maximumdreiphasentemperatur korre-

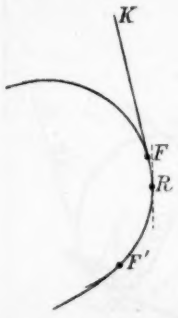


Fig. 8a.

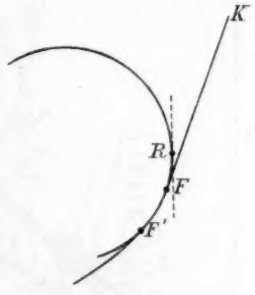


Fig. 8b.

spondierende Dreiphasendrucklinie ECS ein wenig oberhalb des Schmelzpunktsdruckes $e'c'$ liegen muss.

Betrachten wir jetzt aber den selten vorkommenden Fall, dass $v_l < v_s$, und die Schmelzlinie also nach links verläuft, wie in Fig. 8b angegeben ist, dann liegt der Punkt F oberhalb des Punktes R, und die Reihenfolge nach höherm Drucke ist F', R, F. — Diese Lage hat zur Folge, dass in diesem Falle die zwei Dreiphasendrucklinien ecs und $c_1 e_1 s_1$ (Fig. 4 und 5) nicht oberhalb des Schmelzpunktes, sondern zwischen den mit F' und F korrespondierenden Drucken zusammenfallen müssen. Da dies aber nicht die einzige Abänderung ist, welche in den Figg. 4 und 5 auftritt, habe ich in Fig. 7 angegeben, wie Fig. 4 sich für diesen Fall $v_l < v_s$ gestaltet. — Wir ersehen daraus, dass hierbei etwas Eigentümliches hervortritt, und zwar eine geschlossene Löslichkeitsisotherme $Geecfc_1e_1$, welche bei Temperaturerhöhung sich mehr und mehr zusammenzieht und bei der Maximumdreiphasentemperatur ganz aus dem stabilen Gebiete verschwindet. Ist die untere Dreiphasendrucklinie $c_1 e_1 s_1$ bis $e_1' c_1'$ gesteigert, oder, mit andern Worten, betrachten wir die Temperatur von dem Punkte F', so hat die Löslichkeitsisotherme die Gestalt, die durch die Linie $e_2 e_1' c_1' f_1 c_2$ gegeben ist. Bei dieser Temperatur kommt das Minimum der Löslichkeitsisotherme, das etwas früher noch in dem stabilen Gebiet lag, in das metastabile Gebiet zu liegen. Steigern wir die Temperatur bis zum

Schmelzpunkt von AB oder bis zur Temperatur des Punktes F, so wiederholt sich die vorige Erscheinung hinsichtlich des Maximums, das etwas unterhalb dieser Temperatur noch in dem stabilen Gebiet lag. Bei noch höherer Temperatur kommt also auch in dem durch das stabile Gebiet laufenden Teil kein Maximum oder Minimum mehr vor, und

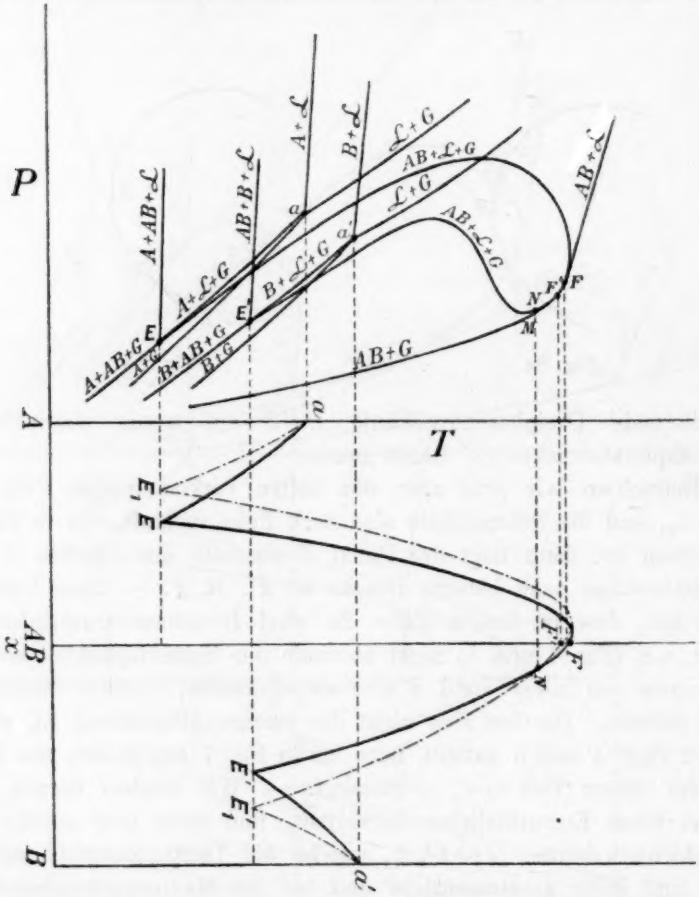


Fig. 9.

wir behalten nur die Linie $c_3 c_3'$ und $e_3 e_3'$. — Diese Linien werden bei Temperaturerhöhung immer kleiner und kleiner, und die zwei Dreiphasendrucklinien $e_3 c_3$ und $e_3' c_3'$ nähern sich mehr und mehr, bis sie bei der Maximumdreiphasentemperatur in $E S C$ zusammenfallen. Die Zweige der Löslichkeitsisotherme berühren bei dieser Temperatur die Punkte E und C und ziehen sich bei weiterer Temperaturerhöhung

ganz in das metastabile und labile Gebiet zurück, um später zu verschwinden[1]).

Dies hat zur Folge, dass, während in dem Fall $v_l > v_s$ oberhalb der Maximumdreiphasentemperatur noch festes AB mit Flüssigkeit koexistieren kann, nämlich unter höherm Drucke, dies, wenn $v_l < v_s$, nicht der Fall ist, was auch schon unmittelbar aus den Figg. 8a und 8b folgt.

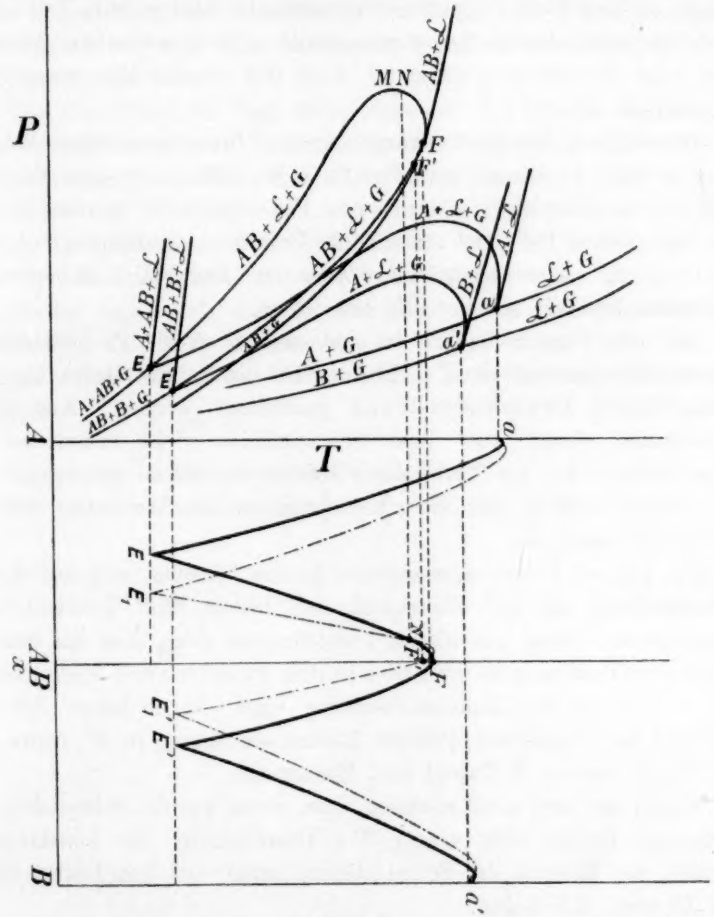


Fig. 10.

Betrachten wir die Figg. 8, 9 und 10 noch etwas näher, so sehen wir, dass in Fig. 8 zwei Dreiphasenlinien mit einer Maximumtemperatur vorkommen; in Fig. 9 nur eine und in Fig. 10 drei.

[1]) Später hoffe ich, auf den Verlauf der Löslichkeitsisotherme in dem metastabilen und labilen Gebiet zwischen den Temperaturen F' und F zurückzukommen.

Fig. 9 zeigt, dass der Fall 2, bei dem die Dampfspannung der Verbindung kleiner ist als diejenige der Komponenten, der interessanteste ist, weil hier, wie bis heute noch nicht bekannt war, **eine Dreiphasenlinie mit einem Minimum und zwei Maxima** auftreten kann. — Hinsichtlich der Lage dieser Zweige sei noch hervorgehoben, dass in Fig. 9 nur einer der möglichen Fälle gezeichnet worden ist; sie können in der P-T-Projektion durcheinander laufen, zum Teil zusammenfallen, und allerlei Zwischenzustände zeigen, wobei das Minimum mehr oder weniger ausgeprägt ist, doch tritt hierbei kein wesentlicher Unterschied auf.

Hinsichtlich der Realisierung der drei hier betrachteten Fälle sei bemerkt, dass bis heute von Bakhuis Roozeboom[1]) und Stortenbeker[2]) nur Beispiele für den ersten Fall untersucht worden sind. — Für den zweiten Fall sind auch leicht Beispiele anzuführen, mit deren Untersuchung schon angefangen worden ist. Der Fall 3 dagegen wird sich wahrscheinlich selten realisieren lassen.

Auf den Figg. 8, 9 und 10 sind auch noch die Projektionen der Löslichkeitslinien auf der T-x-Ebene oder die Schmelzlinien bei dem wechselnden Dreiphasendruck gezeichnet worden. Aus diesen Projektionen erhellt, dass diese Schmelzlinien nicht immer bei den Komponenten oder der Verbindung anfangend, fallend gezeichnet werden müssen, sondern dass sie oft erst steigen, ein Maximum erreichen und darauf fallen. —

Die mit —·—·— angegebenen Linien beziehen sich auf die Zusammensetzung der mit Flüssigkeit und festem Stoff koexistierenden Dampfphasen. Auch aus diesen Darstellungen folgt, dass bei den hier betrachteten Systemen in zwei oder in drei Punkten zwei koexistierende Phasen von gleicher Zusammensetzung sind. In F haben der feste Stoff und die Flüssigkeit dieselbe Zusammensetzung, in F' fester Stoff und Dampf und in N Dampf und Flüssigkeit.

Weiter sei hier noch erwähnt, dass, wenn wir die Schmelzlinie bei konstantem Druck oder einem T-x-Durchschnitt für konstantes P zeichnen, die Maxima der Schmelzlinien immer auf den Linien für A, resp. B, resp. AB liegen.

Zum Schluss sei noch bemerkt, dass Bancroft[3]) etwas Ähnliches, wie ich es mit dieser Abhandlung bezweckte, versucht hat, indem er die Partialdrucke der beiden Komponenten aufzeichnet. Die Darstellungs-

[1]) Diese Zeitschr. **4**, 31 (1889).
[2]) Diese Zeitschr. **3**, 11 (1889).
[3]) Journ. Phys. Chem. **3**, 1 (1899).

weise Bancrofts ist aber viel weniger übersichtlich und nicht ohne Gefahr, was schon daraus erhellt, dass sie, wie bald gezeigt werden wird, Bancroft selbst irre geführt hat.

Zusammenfassung.

Aus dieser Abhandlung geht hervor, dass sich auf sehr einfache Weise zeigen lässt, dass hinsichtlich der Phasenlehre das Eigentümliche einer Verbindung erst dann hervortritt, wenn sie einigermassen in ihre Komponenten zerfällt.

Das Eigentümliche liegt darin, dass der Tripelpunkt sich zu einer Linie ausdehnt, und dass die dissociierende Verbindung also nicht einen Dreiphasenpunkt, sondern eine Dreiphasenlinie besitzt. Dabei zeigte sich, dass der Schmelzpunkt unter dem Dreiphasendruck nicht die höchste Dreiphasentemperatur ist, sondern dass er immer ein wenig unter der Maximumdreiphasentemperatur liegen wird.

Weiter ergab sich, dass für den Fall, dass die Dampfspannung der Verbindung unterhalb derjenigen der Komponenten liegt, sich eine Dreiphasenlinie mit einem Minimum und zwei Maxima realisieren lassen wird.

Anorg. Chem. Laboratorium der Universität
Amsterdam, September 1905.

Über amphotere Elektrolyte.

Von

Harald Lundén.

(Mit 1 Figur im Text.)

Amphotere Elektrolyte sind solche, die in einem dissociierenden Lösungsmittel gleichzeitig Hydroxyl- und Wasserstoffionen abspalten. Man kann diese Elektrolyte in zwei Klassen einteilen. Klasse I: Typus ROH; Klasse II: Typus $HROH$. In der ersten Klasse werden die Hydroxyl- und Wasserstoffionen von demselben Atomkomplexe abgespalten, in der zweiten von verschiedenen Gruppen. Wasser, welches der einfachste und am besten studierte amphotere Elektrolyt ist, bildet einen speziellen Typus.

Zur ersten Klasse gehören mehrere anorganische Hydrate. Bei organischen Verbindungen der ersten Klasse ist es bisher nicht gelungen, die gleichzeitige Existenz von basischem und saurem Charakter mit Sicherheit zu zeigen. Wahrscheinlich gehört Kakodylsäure zu dieser Klasse[1]), denn nach Zawidski[2]) hat diese Säure ein normales Molekulargewicht. Euler hat die Fettsäuren als amphotere Elektrolyte aufgefasst. Die Ester dieser Säuren sind um so stärker hydrolysiert[3]), je stärker die Säuren sind, von welchen sie sich herleiten. Euler nimmt an, dass ein Ester hauptsächlich nach dem Schema:

$$CH_3COOC_2H_5 \rightleftarrows CH_3CO^{\cdot} + OC_2H_5^{\prime}$$

dissociiert ist, dass er also ein Salz der Base CH_3COOH und der Säure C_2H_5OH ist. In diesem Falle sollte also die Dissociationskonstante des Stoffes als Base um so kleiner sein, je grösser die Dissociationskonstante als Säure ist. Dass ein amphoterer Elektrolyt nicht notwendig um so schwächer als Säure zu sein braucht, je stärker er als Base ist, hat u. a. Winkelblech[4]) hervorgehoben. Goldschmidt[5]) ist der

[1]) Johnston, Ber. d. d. chem. Ges. **37**, 3625 (1904).

[2]) Ber. d. d. chem. Ges. **36**, 3328 (1903). Siehe Walker, Diese Zeitschr. **51**, 706 (1905).

[3]) Euler, Diese Zeitschr. **36**, 405 (1901).

[4]) Diese Zeitschr. **36**, 546 (1901).

[5]) Zeitschr. f. Elektrochemie **10**, 221 (1904). Siehe auch Zengelis, Ber. d.

Ansicht, dass diese Auffassung der Esterdissociation dadurch bestätigt wird, dass bei der Saponifikation der Glyceride mit alkoholischem Kali Äthylester primär gebildet wird.

Organische Verbindungen, zum Typus II gehörend, sind schon lange bekannt und studiert, besonders die Aminosäuren und die Oxime. Man hat auch Verbindungen, die vorher als einfache Säuren oder Basen angesehen wurden, als amphotere Elektrolyte dieser zweiten Art zu behandeln versucht. So will Euler[1]) das geringe Leitvermögen des Ammoniaks darauf zurückführen, dass diese Base ein amphoterer Elektrolyt ist. In ähnlicher Weise zeigt er, warum nicht mehr als eine Hydroxylgruppe an einem Kohlenstoffatom stabil ist, und im allgemeinen die Bildung von Monohydraten. Existierte mehr als eine Hydroxylgruppe, so würde das Ionenprodukt des Wassers überschritten werden. Wasser wird also abgespalten. Man kann nun in analoger Weise erklären, warum gewisse Verbindungen mit zwei Hydroxylgruppen an demselben Kohlenstoffatom existieren können. Solche Verbindungen haben eine stark negative Gruppe (z. B. *Cl*), und hierdurch wird die Dissociationskonstante als Base vermindert, und das Ionenprodukt des Wassers wird nicht überschritten.

Bredig[2]) hat das Gesetz der Massenwirkung auf die Dissociationsgleichgewichte der amphoteren Elektrolyte angewandt und die Gleichung aufgestellt:

$$\frac{[\text{Konz. des Anions}] \times [\text{Konz. des Kations}]}{[\text{Konz. der undiss. Substanz}]^2} = \frac{k_{\text{Säure}} \cdot k_{\text{Base}}}{K_{H_2O}},$$

und hiermit gezeigt, dass das Gleichgewicht zwischen innerm Salz (oder Anhydrid) und freier Verbindung derselben Gleichung wie die Hydrolysekonstante der Salze von schwachen Säuren und schwachen Basen gehorcht. Winkelblech (loc. cit. Seite 513) hat die beiden Dissociationskonstanten einiger amphoterer Elektrolyte bestimmt; in mehrern Fällen aber hat er den Hydrolysegrad aus dem Leitvermögen der Chloride und Natriumsalze berechnet; diese Methode kann jedoch nicht so zuverlässige Resultate liefern[3]), wie diejenige der Wasserstoffkatalyse.

Walker[3]) hat später die Theorie der amphoteren Elektrolyte ergänzt. Man hatte teils mangelhafte Übereinstimmung zwischen den

---

d. chem. Ges. **34**, 198 (1901) — Wegscheider, Diese Zeitschr. **41**, 62 (1904). — Euler, Diese Zeitschr. **40**, 498 (1902).

[1]) Ber. d. d. chem. Ges. **37**, 1704 (1904); Arkiv f. Kemi **1**, 77 (1903).

[2]) Zeitschrift f. Elektrochemie **6**, 33. Siehe auch Bredig, Ber. d. d. chem. Ges. **37**, 4140 (1904).

[3]) Diese Zeitschr. **49**, 82 (1904); **51**, 706 (1905).

Dissociationskonstanten, die aus dem Leitvermögen, und denen, die aus den Hydrolysebestimmungen erhalten werden, gefunden, teils mangelhafte Konstanz der Dissociationskonstanten. Walker hat seine Rechnungen mittels der von Winkelblech untersuchten Aminobenzoesäuren verifiziert und gute Übereinstimmungen erhalten. Später hat Johnston (loc. cit. Seite 513) gezeigt, dass auch Kakodylsäure den Gleichungen von Walker gehorcht. Jedoch konnte man gegen die Rechnungen von Walker folgendes einwenden: Die Konstanten der Dissociationsgleichgewichte:

$$HR' \rightleftarrows H' + R'' \quad \text{und:} \quad ROH' \rightleftarrows R'' + OH'$$

sind nicht berücksichtigt, welche Vernachlässigung darauf herauskommt, dass (nach Walker) das Anhydrid R nicht durch die gleichzeitige Dissociation:

$$HROH \rightleftarrows H' + R'' + OH'$$

entstehen kann. (Vergleiche die stufenweise Dissociation von mehrbasischen Säuren.) Um streng zu sein, müsste man also mit vier Dissociationskonstanten rechnen.

Hantzsch[1]) hat bei einer Reihe von schwachen Elektrolyten, die er als Pseudosäuren, bzw. Pseudobasen bezeichnet, Anomalien gefunden, von welchen ein Teil wahrscheinlich dadurch zu erklären ist, dass diese Körper amphotere Elektrolyte sind. Die aliphatischen Nitroverbindungen verhalten sich am abnormsten. Diese haben ein geringes Leitvermögen, bilden aber Alkalisalze von geringer Hydrolyse. Und weiter, die Salzbildung geht nicht augenblicklich vor sich, sondern fordert eine messbare Zeit, und wenn das neutrale Alkalisalz mit äquivalenter Menge HCl gespalten wird, so bildet sich als Endprodukt eine neutral reagierende Lösung von Nitroverbindung und Salz (abnormes Neutralisationsphänomen). Hantzsch erklärt die Sache so: Die Salze der Pseudosäuren, deren Leitvermögen beobachtet wird, besitzen nicht die gleiche Konstitution wie diese, sondern die einer andern isomeren Säure. Bei der Salzbildung tritt also eine Umlagerung ein. Hantzsch, welcher solche Säuren, bzw. Basen, die nicht ohne vorhergehende Umlagerung Salze bilden können, Pseudosäuren, bzw. Pseudobasen genannt hat, hat noch einige Charakteristika für solche Verbindungen aufgestellt.

1. Abnorme Neutralisationsphänomene finden nur bei Pseudosäuren statt[2]), z. B. bei aliphatischen Nitroverbindungen[3]).

---

[1]) Ber. d. d. chem. Ges. 1899—1902.

[2]) Ber. d. d. chem. Ges. **32**, 575 (1899).

[3]) Mit Nitromethan habe ich folgenden Versuch angestellt: Wenn die aliphatischen Nitroverbindungen amphotere Elektrolyte wären, sollte es möglich sein, dass

2. Mangelhafte Übereinstimmung zwischen den aus dem Leitvermögen und den aus dem Hydrolysegrade berechneten Dissociationskonstanten beruht (bei Verbindungen, die in tautomeren Formen auftreten können) darauf, dass die Verbindungen Pseudosäuren sind[1]).

Als Versuchsobjekt hat Hantzsch hauptsächlich Oximketone angewandt. Kauffmann[2]) hat nun auf Grund dieser Umlagerungshypothese eine Theorie aufzustellen versucht. Er nimmt an, dass bei einer Pseudosäure (bzw. Pseudobase) ein Gleichgewicht zwischen zwei Formen, welche beide echte, einfache Säuren (bzw. Basen) sind, existiert, und zeigt, dass die Hydrolyse normal sein muss. Diese Phänomene erinnern an die Saponifikation von Alkylestern. Diese Verbindungen haben ein äusserst geringes Leitvermögen, durch Zusatz von *NaOH* aber werden schwach hydrolysierte Natriumsalze gebildet. Sie sollten also Pseudosäuren sein. Die von Hantzsch beobachteten langsamen Neutralisationsphänomene zeigen auch Ähnlichkeit mit der Saponifikation. Die Phänomene lassen sich am besten folgendermassen auffassen: Die Pseudosäuren, bzw. Pseudobasen sind nicht einfache Säuren, bzw. Basen, wie Kauffmann annimmt; wenn sie überhaupt Säureeigenschaften, bzw. Baseneigenschaften haben, müssen sie amphotere Elektrolyte sein. Aber die Säure, bzw. Base, von welcher die Salze abstammen, kann eine einfache Säure, bzw. Base sein. Jedoch ist — Äthylnitrolsäure und andere aliphatische Nitroverbindungen ausgenommen — kein Fall vorhanden, wo es notwendig ist, Konstitutionsveränderungen bei Salzbildung anzunehmen. Siehe die Diskussion vor Tabelle 10.

3. Wenn eine farblose Wasserstoffverbindung farbige Ionen und farbige feste Alkalisalze bildet, so ist die Verbindung eine Pseudosäure[3]).

Die Farbe sollte also mit der Konstitution beibehalten werden. Ob dies allgemein gilt, ist zweifelhaft. Weil Ionen oft eine spezielle

---

sie Salze von dem Typus $CH_2NO—OONCH_3$ bilden könnten. Ich habe die Gefrierpunktserniedrigung für Nitromethan bestimmt:

Siedepunkt 101—101·5°.	
Dichte bei 18° bezogen auf H_2O von 4°	1·143
Gefrierpunktserniedrigung für 0·0717-norm. Lösung	0·135°
Beobachtetes Molekulargewicht	60·4
Berechnetes „	61·1

Das Molekulargewicht ist also ein normales. In Wasserlösung unterliegt also das Nitromethan keiner Association.

[1]) Hantzsch, Ber. d. d. chem. Ges. **35**, 210 (1902).

[2]) Diese Zeitschr. **47**, 618 (1904).

[3]) Hantzsch, Ber. d. d. chem. Ges. **32**, 575 (1899).

Farbe haben, die die undissociierte Verbindung mit derselben Konstitution nicht hat, so kann also eine elektrische Ladung eine Farbe hervorrufen. Man hat auch Farbenveränderungen bei sehr starken Temperaturerniedrigungen beobachtet. Die Konstitution ist also nicht das einzige, was die Farbe bestimmt. Die Phänomene sind aber nicht genügend studiert; die Konstitution von Phtaleïnsalzen z. B. ist noch nicht ganz klar.

4. Abnorm grosse und mit wachsender Temperatur wachsende Temperaturkoeffizienten des Leitvermögens sind Kennzeichen der Pseudosäuren, und charakteristisch für sie ist weiter die Eigenschaft, dass das Leitvermögen in wässerigen Alkohollösungen mit steigendem Alkoholgehalt nicht so schnell als für echte Säuren mit derselben Dissociationskonstante abnimmt.

Das erste Kriterium kommt Hantzsch selbst zweifelhaft vor[1]), weil viele echte Säuren dieselbe Eigenschaft zeigen; in einer Polemik[2]) gegen Zawidski aber hält er doch dieses Kriterium für beweisfähig. Hantzsch ist hier der Meinung, dass die Hydrolyse des Chlorids der Kakodylsäure (nach dem Leitvermögen geschätzt) nicht normal ist, und er will teils auf Grund dieses Umstandes, teils auf Grund des grossen Temperaturkoeffizienten die Kakodylsäure als Pseudosäure erklären. Nun hat, wie oben gesagt, Johnston gezeigt, dass sie ein amphoterer Elektrolyt ist. Betreffs dieser zwei Kriterien kann man sagen, dass es zweifellos echte Säuren gibt, die grosse Temperaturkoeffizienten besitzen (siehe Tabelle 10) und in alkoholischen Lösungen von den meisten andern Säuren abweichende Verhältnisse zeigen können. Diese Sätze, als Kriterien für Pseudosäuren betrachtet, sind also ohne Wert.

5. Wenn eine Wasserstoffverbindung, mit NH_3 behandelt, nicht direkt ein Salz bildet, wohl aber indirekt, d. h. unter Mitwirkung von Wasser, so ist die Verbindung eine Pseudosäure[3]).

Hantzsch will mittels dieses Kriteriums untersuchen, ob eine Verbindung Enol- oder Ketoform hat. Knorr und Hörlein[4]) haben nun darauf hingewiesen, dass die Nichtfällbarkeit des Diacetbernsteinsäureesters zeigt, dass die NH_3-Methode zum Erkennen von Enolen nicht zuverlässig ist. Unter Festhaltung der Auffassung aller Reaktionen als Ionenreaktionen kann man sagen, dass Nichtfällbarkeit mit

---

[1]) Ber. d. d. chem. Ges. **32**, 3074 (1899).
[2]) Ber. d. d. chem. Ges. **37**, 1803 (1904).
[3]) Hantzsch, Ber. d. d. chem. Ges. **32**, 575 (1899); **35**, 210 (1902).
[4]) Ber. d. d. chem. Ges. **37**, 3488 (1904).

NH_3 nur beweist, dass die Verbindungen schwache Säuren sind, und dass es nicht für Pseudosäuren charakteristisch ist; denn die Stärke einer Säure muss einen gewissen Betrag erhalten haben, um die Ionenkonzentration in wenig dissociierenden Lösungsmitteln so gross zu machen, dass es möglich wird, eine Reaktion wahrzunehmen.

Das bis jetzt vorliegende Versuchsmaterial über die besprochenen Körper ist noch ziemlich gering. Auf Anregung des Herrn Dr. Euler habe ich deshalb Versuche über amphotere Elektrolyte angestellt.

Für die Diskussion der oben erwähnten Arbeiten erschien es in erster Linie notwendig, die amphoteren Eigenschaften der Oximgruppe — die meisten als Pseudosäuren bezeichneten Stoffe sind Oxime — mittels einwandfreier Methoden und mit möglichst grosser Genauigkeit festzustellen.

Da für amphotere Elektrolyte keine Untersuchungen über die Variation der Dissociationskonstanten mit der Temperatur vorliegen, habe ich bei mehrern Temperaturen gearbeitet.

Schliesslich wurden orientierende Versuche über die gleichzeitige Neutralisation der beiden Gruppen eines amphoteren Elektrolyten angestellt; also über die Salzbildung nach dem Schema:

$$KNO_3 + HROH \rightleftarrows NO_3RK + H_2O.$$

Ich habe auch die bisher untersuchten schwachen Elektrolyte (mit $K < 6 \cdot 10^{-7}$) und die amphoteren Elektrolyte unter Neuberechnung der Dissociationskonstanten zusammengestellt.

Bestimmung der Dissociationskonstanten von o-Aminobenzoesäure, β-i-Asparagin und Acetoxim als Basen.

Schmelzpunkt der *o*-Aminobenzoesäure	144·1—144·3°
„ des Acetoxims	59·7— 60·0°
Kristallwassergehalt des Asparagins	beob. 12·01%
	ber. 12·00%.

Die Versuchsmethode war die gewöhnliche: Bestimmung des Hydrolysegrades der Chloride durch Katalyse von Äthylacetat. Gleichzeitig wurde die Reaktionsgeschwindigkeit für *HCl* von verschiedenen Konzentrationen bestimmt. Alle angegebenen Konzentrationen sind für die Reaktionsmischung gültig. In den folgenden Tabellen ist die Zeit in Minuten angegeben, unter der Rubrik „ccm" ist die Anzahl ccm Baryt angegeben, die für Neutralisation von 5 ccm der Reaktionsmischung nötig waren. Auf der rechten Seite dieser Kolumne stehen die Reaktionskonstanten mit 10^5 multipliziert und mit dekadischen Logarithmen

ausgerechnet. Die Arbeitsmethode war dieselbe, die ich früher angewandt habe[1]). Bei den Versuchen mit Asparagin wurde *p*-Nitrophenol als Indikator angewandt.

0·1036-norm. *HCl*. Temp. 12·42°.

Zeit	ccm	$x_1 = 12·05$	$x_2 = 16·37$
0	12·05		
1362	16·37	8·36	
4108	22·32	8·40	8·42
∞	30·77	Mittel	**8·39**
∞	30·80		
Mittel	30·79		

0·1036-norm. *o*-$C_6H_4COOHNH_2HCl$. Temp. 12·42°.

Zeit	ccm	$x_1 = 22·16$	$x_2 = 25·24$
0	22·16		
4052	25·24	1·836	
7073	27·19	1·825	1·810
∞	41·72	Mittel	**1·82**

0·0518-norm. *HCl*. Temp. 12·42°.

Zeit	ccm	$x_1 = 6·05$	
0	6·05		
2539	10·20	4·156	
5421	13·90	4·200	4·229
∞	25·28	Mittel	**4·20**
∞	25·30		
Mittel	25·29		

0·1036-norm *HCl*. Temp. 12·92°.

Zeit	ccm	$x_1 = 12·09$	$x_2 = 19·69$
0	12·09		
2546	19·69	8·70	
5406	24·82	8·88	9·05
∞	31·10	Mittel	**8·88**
∞	31·13		
Mittel	31·12		

0·1036-norm. *o*-$C_6H_4COOHNH_2HCl$. Temp. 13·1°.

Zeit	ccm	$x_1 = 22·51$	$x_1 = 26·76$
0	22·51		
5467	26·76	1·92	
11622	30·60	1·96	2·00
∞	42·28	Mittel	**1·96**
∞	42·35		
Mittel	42·32		

0·0518-norm. *HCl*. Temp. 14·1°.

Zeit	ccm	$x_1 = 6·36$	$x_1 = 15·14$
0	6·36		
5456	15·14	4·84	
11150	20·18	4·94	5·00
∞	25·59	Mittel	**4·98**
∞	25·65		
Mittel	25·62		

0·1036-norm. *o*-$C_6H_4COOHNH_2HCl$. Temp. 14·1°.

Zeit	ccm		
0	22·66		
5638	27·40	2·13	
11184	31·09	2·18	2·23
∞	42·23	Mittel	**2·18**
∞	42·27		
Mittel	42·25		

0·1024-norm. *HCl*. Temp. 15·82°.

Zeit	ccm		
0	12·42		
2759	23·74	11·93	
4222	26·89	11·70	11·26
∞	33·68	Mittel	**11·71**
∞	33·76		
Mittel	33·72		

[1]) Diese Zeitschr. **49**, 189 (1904).

0·1024-norm. β-*i*-Asparaginchlorid. Temp. 15·82°.

Zeit	ccm			Zeit	ccm		
0	12·43			0	12·51		
4221	17·44	2·74		4227	17·44	2·69	
8572	21·33	2·72	2·70	8578	21·38	2·72	2·74
∞	33·80	Mittel	2·72	∞	33·77	Mittel	2·72
∞	33·90			∞	33·89		
Mittel	33·85			Mittel	33·83		

0·1024-norm. β-*i*-Asparaginchlorid: Mittel **2·72**.

0·1024-norm. Acetoximchlorid. Temp 16·07°.

Zeit	ccm			Zeit	ccm		
0	12·12			0	12·14		
5617	20·83	4·00		5617	20·87	4·03	
11468	26·27	4·04	4·08	11473	26·18	4·01	3·99
∞	33·69	Mittel	4·04	∞	33·61		
∞	33·70			∞	33·67		
Mittel	33·70			Mittel	33·64		

0·1024-norm. Acetoximchlorid: Mittel **4·03**.

0·1024-norm. Acetoximchlorid. Temp. 25·00°.

Zeit	ccm			Zeit	ccm		
0	12·33			0	12·36		
2824	22·20	9·61		2823	22·19	9·64	
4558	25·90	9·71	9·86	4660	26·04	9·72	9·84
∞	33·55	Mittel	9·72	∞	33·40	Mittel	9·73
∞	33·58			∞	33·53		
Mittel	33·57			Mittel	33·47		

0·1024-norm. Acetoximchlorid: Mittel **9·73**.

0·1024-norm. *HCl*. Temp. 25·05°.

Zeit	ccm		
0	11·00		
462	15·51	28·55	
1244	20·67	28·79	28·93
∞	28·17	Mittel	**28·8**
∞	28·27		
Mittel	28·22		

0·1024-norm. β-*i*-Asparaginchlorid. Temp. 25·05°.

Zeit	ccm			Zeit	ccm		
0	10·73			0	10·72		
1481	14·30	6·62		1480	14·30	6·65	
2897	17·05	6·63	6·65	2893	17·09	6·72	6·79
∞	28·44	Mittel	6·63	∞	28·29	Mittel	6·72
∞	28·36			∞	28·44		
Mittel	28·40			Mittel	28 37		

0·1024-norm. β-*i*-Asparaginchlorid: Mittel **6·68**

Temp. 25·12°.

0·1024-norm. *HCl*.

Zeit	ccm		
0	10·94		
495	15·88	29·47	
1427	21·64	29·30	29·21
∞	28·23	Mittel	**29·3**
∞	28·28		
Mittel	28·25		

0·1024-norm. *o-$C_6H_4COOHNH_2HCl$*.

Zeit	ccm		
0	20·23		
1672	24·54	7·16	
3167	27·50	7·15	7·14
∞	38·11	Mittel	**7·15**
∞	38·13		
Mittel	**38·12**		

0·1036-norm. *HCl*. Temp. 25·75°.

Zeit	ccm		
0	11·70		
445	16·94	31·75	
1281	23·20	31·88	31·94
∞	30·44	Mittel	**31·9**
∞	30·63		
Mittel	30·57		

0·0518-norm. *HCl*. Temp. 25·75°.

Zeit	ccm		
0	6·07		
449	8·94	16·16	
1287	13·21	16·28	16·35
∞	24·44	Mittel	**16·3**
∞	25·00		
Mittel	24·72		

0·1036-norm. *o-$C_6H_4COOHNH_2HCl$*. Temp. 25·75°.

Zeit	ccm		
0	22·15		
447	23·67	7·95	
1285	26·11	7·74	7·62
∞	41·52	Mittel	**7·76**

Temp. 34·15°.

0·1036-norm. *HCl*

Zeit	ccm		
0	13·36		
245·1	18·87	68·9	
478·2	22·42	68·5	68·1
∞	30·50	Mittel	**68·5**
∞	30·63		
Mittel	30·57		

0·1036-norm. *o-$C_6H_4COOHNH_2HCl$*.

Zeit	ccm		
0	22·45		
245·8	24·30	18·03	
513·1	26·14	18·20	18·36
∞	41·52	Mittel	**18·20**

0·1024-norm. *HCl*. Temp. 34·95°.

Zeit	ccm		
0	11·87		
335	18·89	72·7	
1135	25·84	73·3	73·7
∞	28·19	Mittel	**73·3**
∞	28·31		
Mittel	28·25		

0·1024-norm. *β-i*-Asparaginchlorid. Temp. 34·95°.

Zeit	ccm			Zeit	ccm		
0	10·97			0	11·11		
1130	17·33	17·47		1129	17·39	17·43	
2637	22·33	17·41	17·36	2636	22·34	17·36	17·32
∞	28·31	Mittel	17·41	∞	28·27	Mittel	17·37
∞	28·44			∞	28·43		
Mittel	28·38			Mittel	28·35		

0·1024-norm. *β-i*-Asparaginchlorid: Mittel **17·4**.

0·1036-norm. *HCl*. Temp. 35·30°.

Zeit	ccm			
0	14·07			
197·0	18·84	75·60		
432·2	22·82	76·42	77·10	
∞	30·45	Mittel	**76·4**	
∞	30·55			
Mittel	30·50			

0·0518-norm. *HCl*. Temp. 35·30°.

Zeit	ccm		
0	6·38		
261·1	10·16	37·77	
522·9	13·21	37·98	38·19
∞	24·95	Mittel	**38·0**
∞	25·02		
Mittel	24·99		

0·1024-norm. *HCl*. Temp. 35·84°.

Zeit	ccm			
0	13·73			
257·6	20·98	78·8		
540·6	25·99	80·1		81·4
∞	33·10		Mittel	**80·3**
∞	33·20			
Mittel	33·15			

0·1024-norm. Acetoximchlorid. Temp. 35·84°,

Zeit	ccm			Zeit	ccm		
0	12·65			0	12·85		
542	18·35	25·97		541	18·45	25·79	
1419	24·45	26·05	26·10	1418	24·55	26·14	26·36
∞	33·23	Mittel	26·04	∞	33·20	Mittel	26·11
∞	33·25			∞	33·26		
Mittel	33·24			Mittel	33·23		

0·1024-norm. Acetoximchlorid: Mittel **26·1**.

Temp. 36·77°.

0·1036-norm. *HCl*.				0·1036-norm. *o*-$C_6H_4COOHNH_2HCl$.			
Zeit	ccm			Zeit	ccm		
0	13·72			0	23·23		
234·7	20·16	87·58		522·8	27·74	23·18	
479·9	24·33	87·85	88·11	1282	32·38	23·08	23·02
∞	30·79	Mittel	**87·9**	∞	41·72	Mittel	**23·1**
∞	30·81			∞	41·78		
Mittel	30·80			Mittel	41·75		

Temp. 36·91°.

0·0518-norm. *HCl*.				0·1036-norm. *o*-$C_6H_4COOHNH_2HCl$.			
Zeit	ccm			Zeit	ccm		
0	6·74			0	23·06		
528	14·34	43·75		618	28·36	23·44	
1180	19·60	44·04	44·30	1244	32·16	23·28	23·12
∞	25·11	Mittel	44·0	∞	41·68	Mittel	23·3
∞	25·23			∞	41·83		
Mittel	25·17			Mittel	41·76		

Aus den Werten der Geschwindigkeitskonstanten für *HCl* bekommt man als Wert des Exponentialkoeffizienten der Arrheniusschen Temperaturformel die Zahl 8530, welche ich bei der Berechnung der folgenden Tabellen benutzt habe. Da diese Zahl ein Exponent ist, haben relativ geringe Fehler der Temperatur und der Konstanten grossen Einfluss. Ich schätze den Fehler zu 1 %. Price[1]) hatte 8695 gefunden, und die Anwendung dieser Zahl verursachte die unvollständige Übereinstimmung von Kays und meinen Zahlen[2]).

In den folgenden Tabellen bedeutet n die Normalität, m die Ionenkonzentration, C die Reaktionsgeschwindigkeit. $C_{ber.}$ in Tabelle 2 ist nach der Formel:

$$C = 304\, m_H \{1 + a \,.\, m_H + c \,.\, m_{Cl}\},\quad a + c = 0{\cdot}34,$$

ausgerechnet.

Tabelle 1.

$n = 0{\cdot}1036$; $m_H = 0{\cdot}0949$			$n = 0{\cdot}1024$; $m_H = 0{\cdot}0938$			$n = 0{\cdot}0518$; $m_H = 0{\cdot}0486$		
Temp.	$C_{beob.}$	C auf 25° reduziert	Temp.	$C_{beob.}$	C auf 25° reduziert	Temp.	$C_{beob.}$	C auf 25° reduziert
12·42°	8·39	29·6	15·82°	11·70	29·1	12·42°	4·20	14·80
25·75	31·9	29·5	25·05	28·8	28·7	14·1	4·98	14·60
34·15	68·5	29·2	25·12	29·3	29·0	25·75	16·3	15·10
35·30	76·4	29·3	34·95	73·3	28·8	35·30	38·0	14·58
36·77	87·9	29·6	35·84	80·3	29·4	36·91	44·0	14·61
	Mittel	29·4		Mittel	29·0		Mittel	14·8

Temperatur 25°. Tabelle 2.

n	m_H	$C_{beob.}$	$C_{ber.}$	Esternorm.	Autor
0·2642	0·230	76·7	76·5	0·14	Verf.
0·2	0·179	58·0	57·7	0·1	Kay
0·1321	0·121	38·1	38·0	0·14	Verf.
0·1036	0·0949	29·4	29·8	0·18	„
0·1024	0·0938	29·0	29·4	0·18	„
0·1	0·0917	28·4	28·7	0·1	Kay
0·0518	0·0486	14·8	15·0	0·18	Verf.

[1]) Öfver. af K. Vet. Akad. Förh. 1889, Nr. 9, 932.

[2]) Diese Zeitschr. **49**, 198 (1904).

Der Unterschied zwischen den beobachteten und berechneten Werten liegt innerhalb des Versuchsfehlers. Wie ich früher gezeigt habe (loc. cit. Seite 519), gilt eine derartige Formel für die Zuckerinversion. Auf Grund der sehr exakten Zahlen von Palmaer[1]) bekommt man folgende Tabelle:

		$C_{beob.}$	$C_{ber.}$
0·1	-norm. *HCl*	1951	(1951)
0·00995-	„ „	183·3	(183·3)
0·00704-	„ „	130·3	129·7
0·00500-	„ „	92·48	92·17
0·002057-	„ „	37·93	37·91
0·000989-	„ „	18·30	18·20

Aus den Zahlen 1951 und 183·3 erhält man die Formel:

$$C = 18380\, m_H \{1 + a.m_H + c.m_{Cl}\};\ a + c = 1{\cdot}39.$$

Die übrigen Zahlen sind nach dieser Formel ausgerechnet, also numerisch extrapoliert. Nach den Zahlen von Ostwald[2]) erhält man:

HNO_3

$C_{ber.} = 32{\cdot}36\, m_H \{1 + a.m_H + d.m_H\}$

$a + d = 1{\cdot}211$

Norm.	$C_{beob.}$	$C_{ber.}$
0·5	20·1	20·9
0·1	3·31	(3·31)
0·01	0·317	(0·317)

HCl

$C_{ber.} = 31{\cdot}90\, m_H \{1 + a.m_H + c.m_{Cl}\}$

$a + c = 1{\cdot}543$

Norm.	$C_{beob.}$	$C_{ber.}$
0·5	20·5	22·1
0·1	3·34	(3·34)
0·01	0·313	(0·313)

Hieraus ergibt sich also, dass die Formel für ein grosses Konzentrationsintervall anwendbar ist. Also ist die Natur der Abweichung von der Proportionalität zwischen Reaktionsgeschwindigkeit und Wasserstoffionkonzentration dieselbe für verdünnte und für konzentrierte Lösungen. In verdünnten Lösungen hat also die Neutralsalzwirkung nicht aufgehört (vgl. Palmaer loc. cit., Nernst[3]), Smith[4]), Kullgren[5]). Dieser Umstand ist bei Berechnung von Hydrolysekonstanten ohne Bedeutung, denn bei grossen Verdünnungen ist nach der Formel die Reaktionsgeschwindigkeit der Wasserstoffionkonzentration proportional, aber er hat Smith zu der Ansicht veranlasst, dass die undissociierten Molekeln die Neutralsalzwirkung verursachen. Smith ist der Meinung, dass bei grossen Verdünnungen, wo die Konzentration von undissociierten Molekeln verschwindend ist, man eben wegen dieses

[1]) Diese Zeitschr. **22**, 492 (1897).
[2]) Journ. f. prakt. Chemie (N. F.) **31**, 312 (1885).
[3]) Lehrbuch der theoretischen Chemie (4. Aufl.) S. 539.
[4]) Diese Zeitschr. **25**, 144 (1898).
[5]) Akademisk Afhandling Upsala 1904, 51.

Umstandes keine Salzwirkung beobachten kann[1]). 0·1-norm. *HCl* enthält 0·094 dissociierte g-Moleküle und 0·06 undissociierte g-Moleküle, und diese letztern verursachen nach Smith 12·4 % Erhöhung der Geschwindigkeit (d. h. 2070 % pro g-Mol). In diesem Falle sollte also, weil die Konzentration von undissociierten Molekülen mit der Normalität wächst, die Abweichung von der Proportionalität zwischen Reaktionsgeschwindigkeit und Normalität mit dieser beschleunigend steigen. In Wirklichkeit aber ist diese Abweichung der Normalität proportional. Wenn die Salzwirkung durch undissociierte Moleküle verursacht wäre, so wäre es möglich, die Konstanten durch die Formel:

$$A \cdot m_H \{1 + (n - m_H)\, a\}$$

auszudrücken. Nach Ostwalds Zahlen für *HCl* ist also für:

0·5-norm. *HCl*	$C = 31{\cdot}9\, m_H \{1 + (n - m_H)\ 9\}$
0·1- „ „	$31{\cdot}9\, m_H \{1 + (n - m_H)\, 17\}$
0·01- „ „	$31{\cdot}9\, m_H \{1 + (n - m_H)\, 44\}$

Die Wirkung von undissociierten Molekülen sollte also bei grossen Verdünnungen grösser sein als bei kleinen, und dies bedeutet, dass diese Moleküle keine grössere Rolle spielen. Weiter haben nach Arrhenius[2]) Nichtelektrolyte nur einen geringen Einfluss. Die Ionen sind also für die Salzwirkung massgebend.

Bei Hydrolysebestimmungen durch Esterspaltung hat man fast immer angenommen, dass der Hydrolysegrad angegeben wird durch das Verhältnis zwischen der Reaktionsgeschwindigkeit bei Salzzusatz zu derjenigen bei Salzsäure allein. Die Sache ist jedoch nicht so einfach. Der nicht hydrolytisch zersetzte Teil der Chloride verursacht eine Neutralsalzwirkung und vermindert den Dissociationsgrad der freien Salzsäure. Es gibt kein Mittel, die Neutralsalzwirkung eines hydrolytisch zersetzten Salzes zu bestimmen, denn dies setzt eine Methode voraus, Ionenkonzentrationen relativ exakt bestimmen zu können. Man hat aber gefunden[3]), dass diese Wirkung dieselbe für alle Kationen ist. Ich will hervorheben, dass — wie Euler andeutet — dasselbe für Löslichkeitserniedrigungen durch Salze gilt[4]). Auch hier ist das Anion massgebend, und wie bei der Katalyse von Äthylacetat haben Nitrate eine kleinere Wirkung als

---

[1]) Derartige Irrtümer beruhen eigentlich darauf, dass zwischen relativen und absoluten Einflüssen nicht unterschieden wird.

[2]) Diese Zeitschr. **4**, 240 (1889); **28**, 326 (1899).

[3]) Ostwald, Journ. f. prakt. Chemie (N. F.) **31**, 312 (1885). — Spohr, Journ. f. prakt. Chemie **32**, 45 (1885). — Arrhenius, Diese Zeitschr. **4**, 240 (1889). — Kullgren, loc. cit. S. 58. — Lundén, Diese Zeitschr. **49**, 190 (1904).

[4]) Euler, Diese Zeitschr. **49**, 303 (1904).

Chloride. Es ist also wahrscheinlich, dass die Neutralsalzwirkung bei hydrolysierten Salzen ungefähr dieselbe wie bei den untersuchten Salzen ist. In der Tat hat Walker diese Voraussetzung beim Berechnen der Hydrolyse gemacht[1]). Er vergleicht die Reaktionsgeschwindigkeit eines hydrolysierten Chlorids — Hydrolysegrad x — mit der einer Mischung von x % *HCl* und $(100-x)$ % *NaCl*, wo die Normalität in bezug auf *Cl* dieselbe als die des Chlorids ist. Diese letzte Reaktionsgeschwindigkeit ist — nach Walker —, wenn x der wahre Hydrolysegrad ist, gleich der erstgenannten. Nach Kay[2]) ist die Erhöhung für Alkalichloride 4·4 % pro 0·1 Äquivalent Salz. Hat man also eine Mischung von 0·0259-norm. *HCl* und 0·0777-norm. *NaCl* — dies entspricht einem Chlorid mit der Normalität 0·1036 und dem Hydrolysegrad 0·25 — so ist, wenn C_1 (bzw. C_2) die Reaktionsgeschwindigkeit ohne Salz (bzw. mit Salz) ist, $C_2 = C_1 . 0{\cdot}995$. Rechnet man mit der Formel:

$C = 304\, m_H \{1 + a m_H + b m_{Na} + c m_{Cl}\}$; $a + c = 0{\cdot}34$; $b + c = 0{\cdot}58$,

so bekommt man für diesen Fall $C_1 = C_2$.

Die Neutralsalzwirkung wird also durch die Dissociationsgradverminderung kompensiert. Ich kann also rechnen, als ob diese beiden Umstände nicht existierten. Durch eine Formel, die den Zusammenhang zwischen der *HCl*-Normalität und der Konstanten für *HCl* ohne Salz ausdrückt, werde ich die Normalität des hydrolytisch abgespaltenen *HCl* bekommen, wenn ich in die Formel die Konstante für das Salz einsetze. Bei kleinen Konzentrationen herrscht Proportionalität zwischen Normalität und Reaktionsgeschwindigkeit; ich habe deswegen hier den Hydrolysegrad mittels des gewöhnlichen Verfahrens berechnet. Der Fehler, der dadurch hervorgerufen wird, beruht auf dieser unbekannten Neutralsalzwirkung. Fehlte diese vollständig, so sollte der Fehler 3 % (in Hydrolysegrad) sein. Dies ist jedoch bei Berechnen von Temperaturkoeffizienten ohne Bedeutung, denn der Fehler ist für alle Temperaturen sehr angenähert derselbe.

Bezeichnungen:

x der hydrolysierte Bruchteil des Salzes,
v die Verdünnung (g-Mol. pro Liter),
k_b (bzw. k_s) die Dissociationskonstante als Base (bzw. als Säure),
K_w das Ionenprodukt des Wassers,
C_1 (bzw. C_2) die Reaktionsgeschwindigkeit für *HCl* (bzw. für das Chlorid).

[1]) Journ. Chem. Soc. 1903, 484.

[2]) Proc. of the Roy. Soc. of Edinburgh **22**, 502 (1898–99).

Als Wert von C_1 habe ich die Zahlen benutzt, die erhalten werden, wenn man die Mittelwerte in Tabelle 1 auf die zugehörigen Temperaturen reduziert. Als Wert von K_w habe ich überall die Zahlen benutzt, die man mittels der Formel[1]):

$$\sqrt{K_w} = 0{\cdot}03373 \,.\, 10^{-\frac{222500}{(273+t)^2}} \,.\, 10^{-3}$$

bekommt.

Tabelle 3.

o-Aminobenzoesäure $v^{-1} = 0{\cdot}1036$.

C_1	C_2	Temp.	x	$\frac{k_b}{K_w}$	$k_b.10^{12}$ beob.	$k_b.10^{12}$ ber.	$\frac{K_w}{k_b}$ beob.	$\frac{K_w}{k_b}$ ber.
8·34	1·82	12·42°	0·218	159	0·619	0·630	0·00629	0·00629
8·93	1·96	13·1	0·220	156	0·655	0·659	0·00641	0·00638
9·90	2·18	14·1	0·220	156	0·718	0·702	0·00641	0·00651
29·3	7·15[2])	25·12	0·244[2])	124	1·39	1·37	0·00807	0·00812
31·8	7·76	25·75	0·244	123	1·45	1·42	0·00813	0·00822
69·0	18·20	34·15	0·264	102	2·22	2·27	0·00980	0·00962
87·3	23·1	36·77	0·265	101	2·64	2·62	0·00990	0·01008
88·3	23·3	36·91	0·264	102	2·69	2·63	0·00980	0·01010

Nach Winkelblech (loc. cit.) ist:

für $v = 33{\cdot}6$ und 25° Versuch 1: $x = 0{\cdot}339$; $\frac{k_b}{K_w} = 127$,

für $v = 33{\cdot}6$ und 25° Versuch 2: $x = 0{\cdot}440$; $\frac{k_b}{K_w} = 97$.

β-i-Asparagin, $\begin{matrix} CH_2.CONH_2 \\ | \\ CH(NH_2)COOH \end{matrix} + H_2O$. $v^{-1} = 0{\cdot}1024$.

C_1	C_2	Temp.	x	$\frac{k_b}{K_w}$	$k_b.10^{12}$	Nach $\frac{k_b}{K_w} = 138$ ist:
11·66	2·72	15·82°	0·233	139	0·74	Für 15°: $k_b = 0{\cdot}68.10^{-12}$
29·1	6·68	25·05	0·230	142	1·59	„ 25°: „ = 1·53
73·4	17·39	34·95	0·237	133	3·07	„ 35°: „ = 3·20
			Mittel	138		

Nach Walker[3]) ist:

für $v = 1{\cdot}1$ und 25° $x = 0{\cdot}085$. Also $\frac{k_b}{K_w} = 139$.

Nach Winkelblech (loc. cit.) ist:

für $v = 10{\cdot}5$ und 25° $x = 0{\cdot}221$. Also $\frac{k_b}{K_w} = 168$.

Nach Walker und Aston[4]) ist:

für $v = 30$ und 60° $x = 0{\cdot}34$. Also $\frac{k_b}{K_w} = 172$.

---

[1]) Kohlrausch und Heydweiller, Wied. Ann. **53**, 234 (1894).

[2]) Hier ist $v^{-1} = 0{\cdot}1024$.

[3]) Diese Zeitschr. **4**, 319 (1889). [4]) Journ. Chem. Soc. 1895, 576.

Acetoxim. $v^{-1} = 0{\cdot}1024$.

C_1	C_2	Temp.	x	$\frac{k_b}{K_w}$	$k_b.10^{12}$	Nach $\frac{k_b}{K_w} = 58{\cdot}4$ ist:
11·98	4·03	16·07°	0·336	57·5	0·305	Für 15°: $k_b = 0{\cdot}286.10^{-12}$
29·0	9·73	25·00	0·336	57·5	0·638	„ 25°: „ $= 0{\cdot}648$
79·1	26·1	35·84	0·330	60·1	1·394	„ 35°: „ $= 1{\cdot}36$
			Mittel	58·4		

Nach Walker[1]) ist für $v = 1{\cdot}1$ und 25°: $x = 0{\cdot}131$. Also $\frac{k_b}{K_w} = 55{\cdot}6$.

„ Wood[2]) „ „ $v = 40{\cdot}2$ „ 40·2°: $x = 0{\cdot}343$. „ „ $= 55{\cdot}9$.

Aus den Werten von k_b und $\frac{K_w}{k_b}$ für *o*-Aminobenzoesäure habe ich die Dissociations- und die Neutralisationswärme nach der Formel[3]):

$$q = (\log k_{T_1} - \log k_{T_2})\, 2{\cdot}303\, \frac{T_1 . T_2}{T_1 - T_2} \cdot 1{\cdot}99$$

berechnet.

Die Dissociationswärme (als Base) ist 10300 (± 150) g-kal.
„ Neutralisationswärme „ „ „ 3410 (± 50) „ .

Für Asparagin und Acetoxim ist die Dissociationswärme dieselbe wie die des Wassers. Die Neutralisationswärme ist Null.

Die Werte von k_b und $\frac{K_w}{k_b}$, die man mittels dieser Zahlen bekommt, sind in Tabelle 3 unter den Rubriken „ber." angegeben. Luginin[4]) hat die Neutralisationswärme für *m*-Aminobenzoesäure bei $v = 18$ (Temperatur nicht angegeben) zu 2750 g-kal. bestimmt. Nach Winkelblech (loc. cit.) ist $\frac{k_b}{K_w} = 1100$, also bei $v = 18$ $x = 0{\cdot}12$. Also sollte die wahre Neutralisationswärme $\frac{100}{88} \cdot 2750 = 3100$ g-kal. sein.

Leitfähigkeit der o-Aminobenzoesäure.

$\varkappa$ = spezifische Leitfähigkeit in reziproken Ohm. μ = molekulares Leitvermögen mit 10^3 multipliziert. Die Leitfähigkeit des Wassers war bei 15° $\varkappa = 1{\cdot}2 - 1{\cdot}5 . 10^{-6}$. Sie wurde nicht abgezogen. Als Standardlösung wurde 0·02-norm. *KCl* — unter Anwendung der Zahlen in Kohlrausch-Holborn: Leitvermögen der Elektrolyte — benutzt.

---

[1]) Diese Zeitschr. **4**, 319 (1889).
[2]) Wood, Journ. Chem. Soc. 1903, 576.
[3]) Nach D. Berthelot, Zeitschr. f. Elektrochemie **10**, 621 (1904) ist $R = 1{\cdot}99$.
[4]) Ann. Chim. Phys. (5) **17**, 263 (1879).

Tabelle 4.

Temp.	$\varkappa_{beob.} \cdot 10^6$		$\varkappa$ Mittel	μ	$\varkappa_{beob.} \cdot 10^6$		$\varkappa$ Mittel	μ
	$v = 100$				$v = 200$			
15	73·7	74·0	73·9	7·39	56·75	56·72	56·7	11·34
25	97·8	98·2	98·0	9·80	74·72	74·88	74·8	14·96
35	124·0	124·2	124·1	12·41	93·78	93·89	93·8	18·76
45	—	150·9	150·9	15·09	—	113·4	113·4	22·68
	$v = 500$				$v = 1000$			
15	38·6	38·5	38·6	19·3	28·2	28·3	28·3	28·3
25	50·0	50·0	50·0	25·0	36·3	36·5	36·4	36·4
35	62·0	61·9	62·0	31·0	44·7	44·9	44·8	44·8
45	—	74·4	74·4	37·2	53·2	—	53·2	53·2

Der Temperaturkoeffizient für μ_∞ ist derselbe für alle Säuren mit demselben Molekulargewicht, wenn dieses einen gewissen Betrag erreicht hat. Nach Euler[1]) ist für:

o-Toluylsäure (Mol.-Gew. = 136·06) $\mu_\infty^{t^0} = 232{\cdot}93\,(1 + 0{\cdot}02407\,t - 0{\cdot}00004244\,t^2)$
m-Oxybenzoesäure (Mol.-Gew. = 138·04) $\mu_\infty^{t^0} = 233{\cdot}01\,(1 + 0{\cdot}02407\,t - 0{\cdot}00004345\,t^2)$

Ich habe deshalb angenommen, dass für:

o-Aminobenzoesäure (Mol.-Gew. = 137·1) $\mu_\infty^{25^0} = 379$

$$\mu_\infty^{t^0} = 240{\cdot}7\,\{1 + 0{\cdot}02407\,t - 0{\cdot}0000429\,t^2\}.$$

Unter Annahme von $\mu_\infty = 347$ für Wasserstoff ist für das Anion $\mu_\infty = 32$. Nach Bredig[2]) ist die Wanderungsgeschwindigkeit

des Kations		des Anions	
$CH_3CH_2NH_3^{\cdot}$	= 40	CH_3CH_2COO'	= 31
$C_6H_5NH_3^{\cdot}$	= 36	C_6H_5COO'	= 31
$o\text{-}C_6H_5CH_2NH_3^{\cdot}$	= 34	$o\text{-}C_6H_5CH_2COO'$	= 29

Ich schätze deshalb die Wanderungsgeschwindigkeit des Kations $C_6H_4COOHNH_3^{\cdot}$ auf 38. Also wird für $C_6H_4NH_2COO' + C_6H_4COOHNH_3^{\cdot}$ $\mu_\infty = 70$[3]). Der Betrag, den diese Ionen der Leitfähigkeit liefern, ist also 5·4 mal kleiner als der, welchen die Ionen $H^{\cdot} + NH_2C_6H_4COO'$ liefern. Ich habe in derselben Weise wie Walker die Ionenkonzentrationen und die scheinbare Ostwaldsche Konstante k_0 ausgerechnet. Bei diesen Rechnungen habe ich die Werte von $\frac{k_b}{K}$ und k_s in Tabelle 6 benutzt. Die Werte von k_s sind nach den grössern Konzentrationen angepasst[4]).

In dieser Tabelle bedeutet a die Wasserstoffionkonzentration, d die Kationkonzentration. Die Konstante k_0 ist mit 10^5 multipliziert.

[1]) Diese Zeitschr. **21**, 257 (1896).
[2]) Diese Zeitschr. **13**, 191 (1894).
[3]) Walker, Diese Zeitschr. **49**, 82 (1904) hat diesen Wert auf 70 Siemens-Einheiten, also auf 74 reziproke Ohm geschätzt.
[4]) Walker, Diese Zeitschr. **51**, 708 (1905).

Tabelle 5.

Temp.	$v = 100$		$v = 200$		$v = 500$		$v = 1000$	
	$a.10^5$	$d.10^5$	$a.10^5$	$d.10^5$	$a.10^5$	$d.10^5$	$a.10^5$	$d.10^5$
15	18·3	25·7	15·4	10·8	11·2	3·1	8·30	1·14
25	21·4	24·7	17·6	10·1	12·5	2·8	9·20	1·01
35	24·4	23·3	19·8	9·4	13·8	2·6	10·05	0·91
45	27·0	22·4	21·7	8·9	15·0	2·4	10·83	0·85
	k_0 beob.	k_0 ber.	k_0 beob.	k_0 ber.	k_0 beob.	k_0 ber.	k_0 beob.	k_0 ber.
15	0·53	0·54	0·63	0·62	0·75	0·73	0·83	0·79
25	0·69	0·69	0·81	0·80	0·93	0·92	1·02	0·98
35	0·85	0·85	0·99	0·97	1·11	1·10	1·20	1·16
45	1·02	1·01	1·17	1·14	1·30	1·29	1·38	1·36

Tabelle 6.

o-Aminobenzoesäure.

Temp.	$K_w.10^{14}$	$\frac{k_b}{K_w}$	$k_s.10^5$	$\frac{k_b.k_s}{K_w}.10^5$	$k_b.10^{13}$
13	0·41	159			0·651
15	0·49	151	0·865	130·5	0·739
25	1·11[1])	123	1·06	130·5	1·37
35	2·32	103	1·25	128·5	2·39
37	2·66	99			2·64
45	4·53	89[2])	1·44	128	4·04[2])

Die Konstante $\frac{k_b.k_s}{K_w}$ ist von der Temperatur unabhängig.

Aus den Werten für k_s in Tabelle 6 bekommt man die Formel:

$$10^5.k_s = 1{\cdot}06\,\{1 + (t^0 - 25^0)\,0{\cdot}0182\}.$$

Die scheinbare Konstante k_0 für $v = 1000$ folgt der analogen Formel:

$$10^5.k_0 = 1{\cdot}02\,\{1 + 0{\cdot}0182\,(t^0 - 25^0)\}.$$

Weil das Verhältnis $\frac{k_s k_b}{K_w}$ von der Temperatur unabhängig ist, muss also der Temperaturkoeffizient für $\frac{K_w}{k_s}$ denselben Wert wie für k_b haben. Mittels der integrierten Formel bekommt man die Werte auf der folgenden Seite.

---

[1]) Die meisten Verfasser haben die Zahl 1·20, welche Kohlrausch und Heydweiller als für 26° gültig angenommen haben, als Wert von $K_w.10^{14}$ bei 25° angewandt.

[2]) Extrapoliert mittels des Wertes der Dissociationswärme = 10 300.

Dissociationswärme der *o*-Aminobenzoesäure als Säure.

Mittels der Differentialgleichung $\frac{1}{k}\frac{\partial k}{\partial} = \frac{q}{RT^2}$ ausgerechnet		Mittels der integrierten Formel (Seite 528) ausgerechnet	
für 15°	3680 g kal.	zwischen 15 und 25°	3470 g kal.
„ 25°	3220 „ „	„ 25 „ 35°	3010 „ „
„ 35°	2910 „ „	„ 35 „ 45°	2760 „ „
„ 45°	2700 „ „		

Neutralisationswärme der *o*-Aminobenzoesäure als Säure.

Zwischen 15 und 25°	$q = 10490$		
„ 15 „ 35°	$q = 10470$		
„ 15 „ 45°	$q = 10420$		
Zwischen 25 und 35°	$q = 10430$	Zwischen 35 und 45°	$q = 10280$
„ 25 „ 45°	$q = 10380$		

Mittel 10400 (± 100) g kal.

Alexejeff und Werner[1]) haben die Neutralisationswärme mit *NaOH* kalorimetrisch zu 10480 g-kal. bestimmt. Dies ist eine sehr gute Übereinstimmung.

Bestimmung der Dissociationskonstanten für β-i-Asparagin und Acetoxim als Säuren.

Durch Saponifikation von Äthylacetat habe ich den Hydrolysegrad der Baryumsalze bestimmt. Wenn man eine Reaktionsmischung hat, in welcher zu Anfang die Äquivalentnormalität des Baryumhydroxyds gleich a und die des Äthylacetats gleich $a - s$ und x_1 (bzw. x_2), die zur Zeit t_1 (bzw. t_2) gespaltene Menge Äthylacetat ist, so ist, wenn s klein im Vergleich zu a ist, die Reaktionsgeschwindigkeit[2]) C:

$$C = \frac{1}{t_2 - t_1} \cdot \left[\frac{1}{a - x_2} - \frac{1}{a - x_1}\right]\left[1 + \frac{s}{2}\left(\frac{1}{a - x_2} + \frac{1}{a - x_1}\right)\right].$$

Wenn man zu Anfang eine Reaktionsmischung von a-norm. Salz und $(a - s)$-norm. Äthylacetat hat, so ist:

$$\frac{dx}{dt} = C(a - x)y$$

$$\frac{K_w}{k_s}(a - x - y) = (x + y)y,$$

wo y die Normalität der freien Base ist (K_w und k_s haben dieselbe Bedeutung wie vorher, C = die Reaktionsgeschwindigkeit für $Ba(OH)_2$ allein). Wenn der Hydrolysegrad klein ist (z. B. bei Asparagin), ist y

[1]) Referat von Tammann in dieser Zeitschr. **5**, 92 (1890). Das Original war mir nicht zugänglich.

[2]) Arrhenius, Diese Zeitschr. **1**, 115 (1887).

klein im Vergleich zu x, und man kann also setzen:

$$\frac{K_w}{k_s}(a-x) = xy,$$

und auf dieselbe Weise wie vorher bekommt man die Formel:

$$a\left[\frac{1}{a-x_2}-\frac{1}{a-x_1}\right]\left[1+\frac{s}{2}\left(\frac{1}{a-x_2}+\frac{1}{a-x_1}\right)\right]+2{\cdot}303\log\frac{a-x_2-s}{a-x_1-s}=$$
$$= C\frac{K_w}{k_s}(t_2-t_1).$$

Nach dieser Formel habe ich die Konstanten für Asparagin ausgerechnet. Wenn aber der Hydrolysegrad gross ist (z. B. bei Acetoxim), so ist diese Voraussetzung nicht erfüllt, denn y ist hier während des Reaktionsverlaufs der Konzentration $(a-x-s)$ proportional, wie man aus der Tabelle für Acetoxim bei 22·7° Kolumne 3 sehen kann. Ich habe in dieser Kolumne die graphisch ermittelten Werte von:

$$\frac{1}{C(a-x)(a-s-x)}\cdot\frac{dx}{dt}$$

angegeben. Bei Acetoxim habe ich also nach derselben Formel wie für $Ba(OH)_2$ allein gerechnet.

In den folgenden Tabellen ist die Zeit in Minuten angegeben, in der zweiten Kolumne ist die Summe $(a-x)$ der Äquivalentnormalitäten von freiem $Ba(OH)_2$ (y) und von Baryumsalz $(a-x-y)$ angegeben. Auf der rechten Seite dieser Kolumne stehen die Reaktionskonstanten. In allen Fällen ist $a = 0{\cdot}03382$. In den Tabellen für Acetoxim bedeutet C_2 die Reaktionskonstante für das Acetoximsalz, x den Hydrolysegrad.

$Ba(OH)_2$.

Temp. 14·43°. $s = 0{\cdot}00048$.

Zeit	$a-x$	$t_1=0$	$t_1=3{\cdot}00$	$t_1=7{\cdot}00$
0	0·02831			
3·00	0·02229			
7·00	0·01745	3·21		
11·85	0·01385	3·19	3·17	
19·42	0·01061	3·13	3·11	3·09
			Mittel	3·15

Temp. 22·10°. $s = 0{\cdot}00060$.

Zeit	$a-x$	$t_1=0$	$t_1=3{\cdot}28$	$t_1=6{\cdot}50$
0	0·02604			
3·28	0·01788			
6·50	0·01384	5·38		
10·75	0·01078	5·24	5·15	
15·17	0·00876	5·22	5·15	5·10
			Mittel	5·22

Temp. 22·51°. $s = 0{\cdot}00072$.

Zeit	$a = z$	$t_1 = 0$	$t_1 = 1{\cdot}20$	$t_1 = 4{\cdot}38$
0	0·02627			
1·20	0·02233			
4·38	0·01619	5·60	5·55	
10·07	0·01111	5·40	5·36	5·25
			Mittel	**5·43**

Temp. 27·98°. $s = -0{\cdot}00062$.

Zeit	$a - z$	$t_1 = 0$	$t_1 = 3{\cdot}33$	$t_1 = 7{\cdot}17$
0	0·02243			
3·33	0·01397			
7·17	0·00973	7·74		
13·13	0·00659	7·66	7·62	
20·92	0·00462	7·56	7·51	7·41
			Mittel	**7·59**

Temp. 34·78°. $s = 0{\cdot}00088$.

Zeit	$a - z$	$t_1 = 0$	$t_1 = 3{\cdot}38$
0	0·02151		
3·38	0·01207		
6·57	0·00861	11·37	
9·72	0·00680	11·22	11·14
12·97	0·00565	11·05	10·93
		Mittel	**11·15**

Temp. 39·93°. $s = 0{\cdot}00111$.

Zeit	$a - z$	$t_1 = 0$	$t_1 = 2{\cdot}83$
0	0·01984		
2·83	0·01095		
5·80	0·00756	15·56	
8·90	0·00584	15·27	15·12
		Mittel	**15·30**

Acetoxim. Baryumsalz. $a = 0{\cdot}03382$.

Temp. 14·43°. $s = 0{\cdot}00111$.

Zeit	$a - z$	$t_1 = 0$	$t_1 = 3{\cdot}50$	$t_1 = 7{\cdot}05$
0	0·03071			
3·50	0·02631			
7·05	0·02322			
11·53	0·02034	1·50		
18·30	0·01731	1·45	1·41	
27·38	0·01456	1·40	1·36	1·34
			Mittel	$C_2 = 1{\cdot}41$

$C = 3{\cdot}15$. Also $\frac{C_2}{C} = x = 0{\cdot}448$.

Temp. 22·00°. $s = 0{\cdot}00060$.

Zeit	$a-z$	$t_1 = 0$	$t_1 = 1{\cdot}13$	$t_1 = 3{\cdot}13$
0	0·02938			
1·13	0·02695			
3·13	0·02340			
7·02	0·01899	2·72	2·71	
20·38	0·01195	2·52	2·51	2·47

Mittel $C_2 = 2{\cdot}58$

$C = 5{\cdot}22$. Also $\frac{C_2}{C} = x = 0{\cdot}494$

Temp. 22·70°. $s = 0{\cdot}00080$.

Zeit	$a-z$	$\frac{1}{C(a-z)(a-s-z)} \cdot \frac{dz}{dt}$	$t_1 = 0$	$t_1 = 3{\cdot}13$	$t_1 = 6{\cdot}82$
0	0·02895				
3·13	0·02289	5·12			
6·82	0·01868	5·38	2·89		
12·42	0·01483	5·00	2·77	2·68	
20·33	0·01155	4·84	2·70	2·64	2·60

Mittel $C_2 = 2{\cdot}72$

$C = 5{\cdot}45$. Also $\frac{C_2}{C} = x = 0{\cdot}499$

Temp. 28·07°. $s = -0{\cdot}00062$.

Zeit	$a-z$	$t_1 = 0$	$t_1 = 3{\cdot}50$	$t_1 = 8{\cdot}58$
0	0·02358			
3·50	0·01740	4·17		
8·58	0·01266	4·10	4·05	
16·17	0·00904	4·02	3·98	3·93

Mittel $C_2 = 4{\cdot}04$

$C = 7{\cdot}61$. Also $\frac{C_2}{C} = x = 0{\cdot}531$

Temp. 34·85°. $s = 0{\cdot}00088$.

Zeit	$a-z$	$t_1 = 0$	$t_1 = 1{\cdot}03$	$t_1 = 4{\cdot}27$
0	0·02503			
1·03	0·02121			
4·27	0·01476	6·82		
10·52	0·00953	6·54	6·50	
16·43	0·00730	6·37	6·32	6·21

Mittel $C_2 = 6{\cdot}46$

$C = 11{\cdot}20$. Also $\frac{C_2}{C} = x = 0{\cdot}577$

Temp. 40·00°. $s = 0{\cdot}00111$.

Zeit	$a - z$	$t_1 = 0$	$t_1 = 2{\cdot}58$
0	0·02333		
2·58	0·01519		
5·45	0·01098	9·51	
8·75	0·00845	9·42	9·40

Mittel $C_2 = 9{\cdot}44$

$C = 15{\cdot}36$. Also $\frac{C_2}{C} = x = 0{\cdot}615$

β-*i*-Asparagin. Baryumsalz. $a = 0{\cdot}03382$.

Temp. 14·8°. $s = 0{\cdot}00048$.

Zeit	$a - z$	$t_1 = 0$	$t_1 = 1293$
0	0·03240		
1293	0·02692	215.10^{-7}	
2971	0·02394	227	238

Mittel $C \cdot \frac{K_w}{k_s} = 227.10^{-7}$

$C = 3{\cdot}24$. Aaso $\frac{K_w}{k_s} = 701.10^{-8}$

Temp. 28·12°. $s = -0{\cdot}00062$.

Zeit	$a - z$	$t_1 = 0$	$t_1 = 10$	$t_1 = 471$
0	0·03287			
10	0·03248			
471	0·02707	552.10^{-7}		
1362	0·02284	628	555	529
1742	0·02209	587	629	593

Mittel $C \cdot \frac{K_w}{k_s} = 582.10^{-7}$

$C = 7{\cdot}64$. Also $\frac{K_w}{k_s} = 762.10^{-8}$

Temp. 35·00°. $s = 0{\cdot}00072$.

Zeit	$a - z$	$t_1 = 0$	$t_1 = 13$	$t_1 = 216$
0	0·03298			
13	0·03212			
216	0·02756			
480	0·02497	1073.10^{-7}	1081	1100
1387	0·02087	1090	1091	1095

Mittel $C \cdot \frac{K_w}{k_s} = 1090.10^{-7}$

$C = 11{\cdot}29$. Also $\frac{K_w}{k^2} = 965.10^{-8}$

Temp. 40·00°. $s = 0{\cdot}00048$.

Zeit	$a - z$	$t_1 = 0$	$t_1 = 421$
0	0·03237		
421	0·02387	164.16^{-6}	
1494	0·01827	159	157

Mittel $C \cdot \frac{K_w}{k_s} = 159.10^{-6}$

$C = 15{\cdot}36$. Also $\frac{K_w}{k_s} = 1035.10^{-8}$

Aus den beobachteten Konstanten für $Ba(OH)_2$ allein bekommt man als Wert für den Exponentialkoeffizienten der Arrheniusschen Temperaturformel die Zahl 5500. In der folgenden Tabelle sind unter der Rubrik „C ber." die Werte angegeben, die man mittels dieser Zahl erhält.

0·03382-norm. $^1/_2\,Ba(OH)_2$.

Temp.	C beob.	C ber.
14·43°	3·15	3·17
15·00	—	3·30
22·10	5·22	5·22
22·51	5·43	5·36
25·00	—	6·26
27·98	7·59	7·54
34·78	11·15	11·26
35·00	—	11·40
39·93	15·30	15·10
40·00	—	15·16

Bei der Berechnung der Hydrolysekonstanten bei einer Temperatur t habe ich die beobachteten Werte von C für die Temperatur, welche dieser (t) am nächsten ist, auf die Temperatur t reduziert. Die Bezeichnungen in den folgenden Tabellen sind dieselben wie vorher (Seite 526).

Tabelle 7. Acetoxim.

Temp.	x	$10^{12}.k_s$ beob.	$10^{12}.k_s$ ber.	$\frac{K_w}{k_s}$ beob.	$\frac{K_w}{k_s}$ ber.
14·43	0·448	0·382	0·396	0·01230	0·01207
15·00			0·405		0·01237
22·00	0·494	0·539	0·532	0·01634	0·01652
22·70	0·499	0·553	0·546	0·01681	0·01700
25·00			0·596		0·01863
28·07	0·531	0·689	0·668	0·02033	0·02101
34·85	0·577	0·864	0·851	0·02660	0·02718
35·00			0·855		0·02725
40·00	0·615	0·981	1·016	0·03322	0·03280

Tabelle 8. β-*i*-Asparagin.

Temp.	$10^8 \frac{K_w}{k_b}$ beob.	$10^8 \frac{K_w}{k_s}$ ber.	$10^9 . k_s$ beob.	$10^9 . k_s$ ber.
14·8 °	701	696	0·69	0·70
15·00		698		0·72
25·00		822		1·35
28·12	762	862	1·84	1·63
35·00	965	959	2·40	2·43
40·00	1035	1030	3·15	3·22

In derselben Weise wie vorher habe ich die Dissociations- und Neutralisationswärme berechnet.

	Acetoxim	Asparagin
Dissociationswärme	6600 (± 200) g kal.	10800 (± 400) g kal.
Neutralisationswärme	7000 (± 200) g kal.	2800 (± 200) g kal.

In den Tabellen 7 und 8 sind unter der Rubrik „ber." die Ziffern angegeben, die man mittels dieser Zahlen bekommt.

Tabelle 9.

Temp.	Acetoxim			Asparagin		
	$k_b . 10^{12}$	$k_s . 10^{12}$	$\frac{k_b . k_s}{K_w} \cdot 10^{12}$	$k_b . 10^{12}$	$k_s . 10^9$	$\frac{k_b . k_s}{K_w} \cdot 10^9$
15	0·286	0·405	23·7	0·68	0·72	99
25	0·648	0·596	34·8	1·53	1·35	186
35	1·36	0·855	49·9	3·20	2·43	335
40	1·90[1])	1·016	59·3	4·23[2])	3·22	444

Weil $\frac{k_b}{K_w}$ für Acetoxim und Asparagin konstant ist, so ist der Temperaturkoeffizient für $\frac{k_b . k_s}{K_w}$ derselbe wie für k_s. Es wäre interessant, das isomere α-Asparagin:

$$\begin{array}{l} CH . NH_2 . COONH_2 \\ | \\ CH_2COOH \end{array}$$

auch zu untersuchen[3]).

Unter Annahme von μ_∞ für $H^{\cdot}$ + Anion = 376 und für Anion + Kation = 70 bei Asparagin erhält man aus den Zahlen in Tabelle 9

[1]) Extrapoliert mittels des Wertes von $\frac{k_b}{K_w} = 58{\cdot}4$.

[2]) „ „ „ „ „ „ = 138.

[3]) Vgl. Winkelblech loc. cit. 589.

$\mu = 0{\cdot}044$ ($\pm 0{\cdot}001$) bei $v = 16$ und 25°. Johnston[1]) hat durch direkte Messung 0·096 gefunden. Bei so schwachen Elektrolyten ist jedoch die Bestimmung der elektrischen Leitfähigkeit mit grossen Schwierigkeiten verbunden (vgl. Seite 540). Walden[2]) hatte bei derselben Temperatur und Verdünnung $\mu = 0{\cdot}58$ gefunden.

Wir sehen, dass für Acetoxim k_s und k_b von derselben Grössenordnung sind. Nach Hantzsch[3]) reagieren Lösungen von den Oximen Isonitrosoaceton, Äthylisonitrosoaceton und Äthylisatoxim neutral — und sollten also nach Hantzsch schwache Säuren sein —, doch bilden sie Natriumsalze von geringer Hydrolyse. Wenn aber k_s gleich k_b ist, so ist offenbar die Hydroxyl- und Wasserstoffionkonzentration dieselbe wie die des Wassers, und die Verbindung hat eine neutrale Reaktion, wie gross auch k_s und k_b sein mögen[4]). Ein neutral reagierender Elektrolyt kann also Salze von geringer Hydrolyse bilden.

Für Acetoxim und Asparagin ist $\frac{k_b}{K_w}$ von der Temperatur unabhängig; k_b wächst also mit der Temperatur mit derselben Geschwindigkeit wie das Ionenprodukt des Wassers. Auch bei *o*-Aminobenzoesäure wächst k_b sehr stark mit der Temperatur. Es scheint, als ob dies — wie Euler[5]) vermutet — eine allgemeine Eigenschaft für extrem schwache Elektrolyte wäre (siehe Tabelle 10). Walker[6]) zeigt, dass seine Leitfähigkeitsmessungen einiger schwachen Elektrolyte bei 18° mit den Hydrolysebestimmungen von Shields bei 25° übereinstimmen, und behauptet, dass man dies voraussagen kann, weil „die Dissociationskonstanten der schwachen Kohlenstoffsäuren gewöhnlich kleine Temperaturkoeffizienten haben". Diese Behauptung wird richtig[7]), wenn man das

[1]) Diese Zeitschr. **51**, 715 (1905).

[2]) Diese Zeitschr. **8**, 483 (1891). Siehe Kohlrausch-Holborn, Leitvermögen der Elektrolyte S. 182.

[3]) Ber. d. d. chem. Ges. **35**, 210 (1902).

[4]) Man kann hier einwenden, dass Acetoxim (als Säure) viel schwächer als die genannten Oximketone (als Säuren) sind, und dass also die letztern (als Basen) viel stärker als Acetoxim (als Base) sein müssen, um die erwähnte Erklärung zuzulassen. Dass jedoch bei amphoteren Elektrolyten die stärkere Säure zugleich die stärkere Base sein kann, geht durch Vergleich von *m*- und *o*-Aminobenzoesäure (Tabelle 10) hervor, und es ist nicht nötig anzunehmen, dass $k_s = k_b$ ist. Wenn z. B. $k_s = 10^{-9}$ und $k_b = 10^{-12}$, so ist die $H^{\cdot}$-Ionkonzentration bei bzw. $v = 10$, 100, 1000 gleich bzw. 3.10^{-6}, $2{\cdot}2.10^{-6}$, $1{\cdot}3.10^{-6}$.

[5]) Diese Zeitschr. **36**, 663 (1901).

[6]) Diese Zeitschr. **32**, 139 (1900).

[7]) Essigsäure ausgenommen.

Wort „Dissociationskonstante“ gegen das Wort „Verhältnis $\frac{k_s}{K_w}$“ (oder Hydrolysekonstante $\frac{K_w}{k_s}$) vertauscht, denn die Hydrolyse ist von dieser Grösse abhängig[1]).

Ich habe hier eine Zusammenstellung von Dissociationskonstanten für extrem schwache Elektrolyte aufgestellt. Abegg[1]) hat in einer Tabelle Konstanten für solche Elektrolyte zusammengestellt; diese Tabelle ist aber an mehrern Stellen ungenau, speziell für die amphoteren Elektrolyte, weil man zu dieser Zeit keine Erklärung des Ansteigens der nach der gewöhnlichen Methode berechneten Dissociationskonstanten hatte. Nicht alle Bestimmungen sind hier berücksichtigt. Die Ziffern von Lellmann 35), Schenk und Kreichgauer 36) z. B. habe ich nicht mit aufgenommen, weil sie mir allzu unsicher schienen.

Gegen eine qualitative Hydrolyseschätzung von Hantzsch 32) will ich hier folgendes einwenden. Hantzsch sagt: wenn ein Natriumsalz neutral reagiert, muss die Hydrolyse geringer als die des Natriumacetats sein. Er hat die Natriumsalze durch Zusatz von titrierter Natronlauge zu einer abgewogenen Menge Säure dargestellt. Bei einem solchen Verfahren sind natürlich die Versuchsfehler (wenn man den Zweck in Betracht zieht) sehr gross. Wenn er z. B. die Korrektion für den Luftauftrieb nicht berücksichtigt hat, kann die abgewogene Menge 0·1 % zu gross sein, oder er hat 0·1 % zu wenig *NaOH* zugesetzt, und dieser Umstand kann die ausbleibende alkalische Reaktion (Isonitrosophenylmethylpyrazolon, Isonitrosodiketohydrinden, Isonitrosothiohydantoin, Chinonoxim) erklären. Bei Chinonoxim ist z. B. nach den Leitfähigkeitsmessungen von Hantzsch $k_s = 3{\cdot}3 \cdot 10^{-7}$. Die OH'-Konzentration einer Natriumsalzlösung bei $v = 32$ ist also $30 \cdot 10^{-6}$ Mol. Wenn aber die Normalität in bezug auf *Na* 0·1, bzw. 0·3 % zu klein ist, so ist die OH'-Konzentration $20 \cdot 10^{-6}$, bzw. $0{\cdot}8 \cdot 10^{-6}$. Eine Konzentration gleich $1 \cdot 10^{-6}$ kann nicht mit Lackmus entdeckt werden. Hantzsch hat zwar bei Dichlorphenolnatrium alkalische Reaktion beobachtet, hier ist aber die Hydrolyse so gross (0·5 % bei $v = 32$), dass ein Fehler, der oben erwähnten Art ohne Einfluss ist. Isonitrosodiketohydrinden stellt einen sehr komplizierten Fall dar (zwei *NH*-Gruppen), man muss hier mit vier Dissociationskonstanten rechnen. Nur bei Äthylnitrolsäure, welche eine Nitroverbindung ist, muss man bei Salzbildung eine Konstitutionsveränderung annehmen.

[1]) Abegg (Die Theorie der elektrolytischen Dissociation. Sammlung chemischer und chemisch-technischer Vorträge. Stuttgart 1903) hat (S. 37) die Dissociationskonstanten von Walker als für 25° gültig angegeben, was nicht richtig ist.

Ich habe den Hydrolysebestimmungen durch Katalyse oder Saponifikation den Vorzug gegeben, in zweiter Linie kommen die Bestimmungen mittels der Methode von Walker-Bredig 15). Leitfähigkeitsmessungen der reinen Elektrolyte [Bader 26), Walden 27), Trübsbach 28), Hantzsch 29) 32)] geben zu grosse Werte und sind unrichtig. Die besten Untersuchungen des Leitvermögens schwacher Säuren und Basen sind die Walkerschen 30), und auch diese geben zu grosse Werte.

Alle bisher ausgeführten Leitfähigkeitsbestimmungen an Elektrolyten mit Dissociationskonstanten kleiner als 10^{-8} haben zu unrichtigen Konstanten geführt.

Die Werte von dem Ionenprodukt des Wassers, die ich hier benutzt habe, sind dieselben wie vorher:

Temp.	0°	10°	18°	25°	40°	60°
$10^{14}.K_w$	0·12	0·31	0·64	1·11	3·26	11·04

Tabelle 10.

	10°	18°	25°	40°	Dissociationswärme	Neutralisationswärme 48)
Säuren.						
Dimethylpyron 19)			$0{\cdot}80.10^{-14}$			
Saccharose 12)	$0{\cdot}7.10^{-13}$	$1{\cdot}14.10^{-13}$	$1{\cdot}85.10^{-13}$	$4{\cdot}3.10^{-13}$	10900	3300
Dextrose 12)	$2{\cdot}4.10^{-13}$	$3{\cdot}6\ .10^{-13}$	$5{\cdot}1\ .10^{-13}$	$9{\cdot}8.10^{-13}$	8300	5300
Acetoxim 14)		$4{\cdot}6\ .10^{-13}$	$6{\cdot}0\ .10^{-13}$	$10{\cdot}2.10^{-13}$	6600	7000
Lävulose 12)	$4{\cdot}6.10^{-13}$	$6{\cdot}6\ .10^{-13}$	$8{\cdot}8\ .10^{-13}$	$14{\cdot}9.10^{-13}$	6900	6900
Phenol 30) 39)		$1{\cdot}3\ .10^{-10}$	$1{\cdot}2\ .10^{-10}$			
Sarkosin 18)			$1{\cdot}2\ .10^{-10}$			
Leucin 13)			$1{\cdot}8\ .10^{-10}$			
Glykokoll 13)			$1{\cdot}8\ .10^{-10}$			
Alanin 13)			$1{\cdot}9\ .10^{-10}$			
Äthylisonitrosoaceton 11) 41)			$3{\cdot}1\ .10^{-10}$			
p-Chlorphenol 10)			$4{\cdot}1\ .10^{-10}$			
Cyanwasserstoff 12) 40)	$2{\cdot}8.10^{-10}$	$4{\cdot}7\ .10^{-10}$	$7{\cdot}2\ .10^{-10}$	$15{\cdot}7.10^{-10}$	10100	3400
o-Chlorphenol 10)			$7{\cdot}7\ .10^{-10}$			
β-i-Asparagin 14)		$0{\cdot}88.10^{-9}$	$1{\cdot}35.10^{-9}$	$3{\cdot}22.10^{-9}$	10800	2800
Taurin 18)			$1{\cdot}4\ .10^{-9}$			
Borsäure 30) 32) 42)		$1{\cdot}7\ .10^{-9}$	$2{\cdot}3\ .10^{-9}$			
Isonitrosoaceton 11) 41)			$2{\cdot}7\ .10^{-9}$			
p-Cyanphenol 10)			$1{\cdot}3\ .10^{-8}$			
2-4-Dichlorphenol 10)			$1{\cdot}3\ .10^{-8}$			
2-4-6-Trichlorphenol 10)			$2{\cdot}6\ .10^{-8}$			
Isatoxim 11) 41)			$2{\cdot}8\ .10^{-8}$			
Äthylisatoxim 11) 41)			$2{\cdot}8\ .10^{-8}$			
p-Nitrophenol 10)			$4{\cdot}4\ .10^{-8}$			
Schwefelwasserstoff 30)		$5{\cdot}7\ .10^{-8}$				
Kohlensäure 30) 42)		$3{\cdot}04.10^{-7}$				
Kakodylsäure 33) 43)			$6{\cdot}4\ .10^{-7}$			

Wort „Dissociationskonstante“ gegen das Wort „Verhältnis $\frac{k_s}{K_w}$“ (oder Hydrolysekonstante $\frac{K_w}{k_s}$) vertauscht, denn die Hydrolyse ist von dieser Grösse abhängig[1]).

Ich habe hier eine Zusammenstellung von Dissociationskonstanten für extrem schwache Elektrolyte aufgestellt. Abegg[1]) hat in einer Tabelle Konstanten für solche Elektrolyte zusammengestellt; diese Tabelle ist aber an mehrern Stellen ungenau, speziell für die amphoteren Elektrolyte, weil man zu dieser Zeit keine Erklärung des Ansteigens der nach der gewöhnlichen Methode berechneten Dissociationskonstanten hatte. Nicht alle Bestimmungen sind hier berücksichtigt. Die Ziffern von Lellmann 35), Schenk und Kreichgauer 36) z. B. habe ich nicht mit aufgenommen, weil sie mir allzu unsicher schienen.

Gegen eine qualitative Hydrolyseschätzung von Hantzsch 32) will ich hier folgendes einwenden. Hantzsch sagt: wenn ein Natriumsalz neutral reagiert, muss die Hydrolyse geringer als die des Natriumacetats sein. Er hat die Natriumsalze durch Zusatz von titrierter Natronlauge zu einer abgewogenen Menge Säure dargestellt. Bei einem solchen Verfahren sind natürlich die Versuchsfehler (wenn man den Zweck in Betracht zieht) sehr gross. Wenn er z. B. die Korrektion für den Luftauftrieb nicht berücksichtigt hat, kann die abgewogene Menge 0·1 % zu gross sein, oder er hat 0·1 % zu wenig *NaOH* zugesetzt, und dieser Umstand kann die ausbleibende alkalische Reaktion (Isonitrosophenylmethylpyrazolon, Isonitrosodiketohydrinden, Isonitrosothiohydantoin, Chinonoxim) erklären. Bei Chinonoxim ist z. B. nach den Leitfähigkeitsmessungen von Hantzsch $k_s = 3{\cdot}3 \cdot 10^{-7}$. Die OH'-Konzentration einer Natriumsalzlösung bei $v = 32$ ist also $30 \cdot 10^{-6}_{\sqrt{2}}$ Mol. Wenn aber die Normalität in bezug auf *Na* 0·1, bzw. 0·3 % zu klein ist, so ist die OH'-Konzentration $20 \cdot 10^{-6}$, bzw. $0{\cdot}8 \cdot 10^{-6}$. Eine Konzentration gleich $1 \cdot 10^{-6}$ kann nicht mit Lackmus entdeckt werden. Hantzsch hat zwar bei Dichlorphenolnatrium alkalische Reaktion beobachtet, hier ist aber die Hydrolyse so gross (0·5 % bei $v = 32$), dass ein Fehler, der oben erwähnten Art ohne Einfluss ist. Isonitrosodiketohydrinden stellt einen sehr komplizierten Fall dar (zwei *NH*-Gruppen), man muss hier mit vier Dissociationskonstanten rechnen. Nur bei Äthylnitrolsäure, welche eine Nitroverbindung ist, muss man bei Salzbildung eine Konstitutionsveränderung annehmen.

[1]) Abegg (Die Theorie der elektrolytischen Dissociation. Sammlung chemischer und chemisch-technischer Vorträge. Stuttgart 1903) hat (S. 37) die Dissociationskonstanten von Walker als für 25° gültig angegeben, was nicht richtig ist.

Ich habe den Hydrolysebestimmungen durch Katalyse oder Saponifikation den Vorzug gegeben, in zweiter Linie kommen die Bestimmungen mittels der Methode von Walker-Bredig 15). Leitfähigkeitsmessungen der reinen Elektrolyte [Bader 26), Walden 27), Trübsbach 28), Hantzsch 29) 32)] geben zu grosse Werte und sind unrichtig. Die besten Untersuchungen des Leitvermögens schwacher Säuren und Basen sind die Walkerschen 30), und auch diese geben zu grosse Werte.

Alle bisher ausgeführten Leitfähigkeitsbestimmungen an Elektrolyten mit Dissociationskonstanten kleiner als 10^{-8} haben zu unrichtigen Konstanten geführt.

Die Werte von dem Ionenprodukt des Wassers, die ich hier benutzt habe, sind dieselben wie vorher:

Temp.	0°	10°	18°	25°	40°	60°
$10^{14}.K_w$	0·12	0·31	0·64	1·11	3·26	11·04

Tabelle 10.

	10°	18°	25°	40°	Dissociationswärme	Neutralisationswärme 48)
Säuren.						
Dimethylpyron 19)			$0{\cdot}80.10^{-14}$			
Saccharose 12)	$0{\cdot}7.10^{-13}$	$1{\cdot}14.10^{-13}$	$1{\cdot}85.10^{-13}$	$4{\cdot}3.10^{-13}$	10900	3300
Dextrose 12)	$2{\cdot}4.10^{-13}$	$3{\cdot}6\ .10^{-13}$	$5{\cdot}1\ .10^{-13}$	$9{\cdot}8.10^{-13}$	8300	5300
Acetoxim 14)		$4{\cdot}6\ .10^{-13}$	$6{\cdot}0\ .10^{-13}$	$10{\cdot}2.10^{-13}$	6600	7000
Lävulose 12)	$4{\cdot}6.10^{-13}$	$6{\cdot}6\ .10^{-13}$	$8{\cdot}8\ .10^{-13}$	$14{\cdot}9.10^{-13}$	6900	6900
Phenol 30) 39)		$1{\cdot}3\ .10^{-10}$	$1{\cdot}2\ .10^{-10}$			
Sarkosin 18)			$1{\cdot}2\ .10^{-10}$			
Leucin 13)			$1{\cdot}8\ .10^{-10}$			
Glykokoll 13)			$1{\cdot}8\ .10^{-10}$			
Alanin 13)			$1{\cdot}9\ .10^{-10}$			
Äthylisonitrosoaceton 11) 41)			$3{\cdot}1\ .10^{-10}$			
p-Chlorphenol 10)			$4{\cdot}1\ .10^{-10}$			
Cyanwasserstoff 12) 40)	$2{\cdot}8.10^{-10}$	$4{\cdot}7\ .10^{-10}$	$7{\cdot}2\ .10^{-10}$	$15{\cdot}7.10^{-10}$	10100	3400
o-Chlorphenol 10)			$7{\cdot}7\ .10^{-10}$			
β-i-Asparagin 14)		$0{\cdot}88.10^{-9}$	$1{\cdot}35.10^{-9}$	$3{\cdot}22.10^{-9}$	10800	2800
Taurin 18)			$1{\cdot}4\ .10^{-9}$			
Borsäure 30) 32) 42)		$1{\cdot}7\ .10^{-9}$	$2{\cdot}3\ .10^{-9}$			
Isonitrosoaceton 11) 41)			$2{\cdot}7\ .10^{-9}$			
p-Cyanphenol 10)			$1{\cdot}3\ .10^{-8}$			
2-4-Dichlorphenol 10)			$1{\cdot}3\ .10^{-8}$			
2-4-6-Trichlorphenol 10)			$2{\cdot}6\ .10^{-8}$			
Isatoxim 11) 41)			$2{\cdot}8\ .10^{-8}$			
Äthylisatoxim 11) 41)			$2{\cdot}8\ .10^{-8}$			
p-Nitrophenol 10)			$4{\cdot}4\ .10^{-8}$			
Schwefelwasserstoff 30)		$5{\cdot}7\ .10^{-8}$				
Kohlensäure 30) 42)		$3{\cdot}04.10^{-7}$				
Kakodylsäure 33) 43)			$6{\cdot}4\ .10^{-7}$			

	0°	25°	40°	60°	Dissociationswärme	Neutralisationswärme 48)
Basen.						
Nitroguanidin 5)			$22 \cdot 10^{-15}$			
Thioharnstoff 1) 8)		$1{\cdot}1 \cdot 10^{-15}$		$95 \cdot 10^{-15}$	10^4	0
Propionitril 1) 5) 8)		$1{\cdot}8 \cdot 10^{-15}$	$28 \cdot 10^{-15}$	$95 \cdot 10^{-15}$	10^4	0
Acetamid 1) 5) 8)		$3{\cdot}1 \cdot 10^{-15}$	$33 \cdot 10^{-15}$	$410 \cdot 10^{-15}$	10^4	0
o-Nitranilin 25)		$1{\cdot}5 \cdot 10^{-14}$				
Harnstoff 23) 4) 5) 8)	$0{\cdot}67 \cdot 10^{-14}$	$1{\cdot}5 \cdot 10^{-14}$	$3{\cdot}8 \cdot 10^{-14}$	$31 \cdot 10^{-14}$	12000	
Kaffeïn 5)			$4{\cdot}1 \cdot 10^{-14}$			
Acetanilid 5)			$4{\cdot}4 \cdot 10^{-14}$			
Xanthin 5)			$4{\cdot}8 \cdot 10^{-14}$			
Dimethylpyron 22) 19) 5)	$0{\cdot}3 \cdot 10^{-14}$	$2 \cdot 10^{-14}$	$6{\cdot}6 \cdot 10^{-14}$		10000	
Theobromin 5)			$1{\cdot}65 \cdot 10^{-13}$			
Dimethyltetin 2) 46)		$1{\cdot}9 \cdot 10^{-13}$				
Dimethyl-α-propionyltetin 2) 46)		$2{\cdot}1 \cdot 10^{-13}$				
6-Aminokaffeïn 5)			$4{\cdot}9 \cdot 10^{-13}$			
Diäthyltetin 16)		$5 \cdot 10^{-13}$				
Kakodylsäure 20)	$4 \cdot 10^{-14}$	$3{\cdot}6 \cdot 10^{-13}$			14000	0
Acetoxim 7) 47)		$6{\cdot}5 \cdot 10^{-13}$	$19{\cdot}0 \cdot 10^{-13}$		14000	0
Betain 18) 45)		$7{\cdot}0 \cdot 10^{-13}$				
Thiohydantoin 1)		$9{\cdot}5 \cdot 10^{-13}$				
p-Nitranilin 25)		$1{\cdot}2 \cdot 10^{-12}$				
Asparaginsäure 3)		$1{\cdot}20 \cdot 10^{-12}$				
o-Aminobenzoesäure 7)		$1{\cdot}37 \cdot 10^{-12}$	$3{\cdot}15 \cdot 10^{-12}$		10300	3410
Acetonsemicarbazon 5)			$3{\cdot}29 \cdot 10^{-12}$			
β-*i*-Asparagin 7) 8) 44)		$1{\cdot}53 \cdot 10^{-12}$	$4{\cdot}23 \cdot 10^{-12}$	$19{\cdot}0 \cdot 10^{-12}$	14000	0
Sarkosin 18)		$1{\cdot}7 \cdot 10^{-12}$				
Leucin 3)		$2{\cdot}33 \cdot 10^{-12}$				
p-Aminobenzoesäure 3)		$2{\cdot}33 \cdot 10^{-12}$				
Glykokoll 3) 8)		$2{\cdot}66 \cdot 10^{-12}$		$28 \cdot 10^{-12}$	13000	0
Thiazol 1)		$3{\cdot}3 \cdot 10^{-12}$				
Guanin 5)			$8{\cdot}35 \cdot 10^{-12}$			
m-Nitranilin 25)		$4 \cdot 10^{-12}$				
α-Alanin 3)		$5{\cdot}14 \cdot 10^{-12}$				
Dimethyl-β-propionyltetin 2) 46)		$1{\cdot}2 \cdot 10^{-11}$				
Creatin 5)			$1{\cdot}87 \cdot 10^{-11}$			
Glykocyamin 5)			$2{\cdot}40 \cdot 10^{-11}$			
Semicarbazid 5)			$2{\cdot}70 \cdot 10^{-11}$			
m-Aminobenzoesäure 3)		$1{\cdot}20 \cdot 10^{-11}$				
Acetoguanamin 5)			$3{\cdot}06 \cdot 10^{-11}$			
Creatinin 5)			$3{\cdot}69 \cdot 10^{-11}$			
Diäthylselenetin 16)		$2 \cdot 10^{-10}$				
o-Toluidin 15) 8)		$3{\cdot}2 \cdot 10^{-10}$		$10{\cdot}9 \cdot 10^{-10}$	6900	6100
Anilin 15) 6) 8)		$4{\cdot}6 \cdot 10^{-10}$	$8{\cdot}1 \cdot 10^{-10}$	$17{\cdot}1 \cdot 10^{-10}$	7400	5600
m-Toluidin 15)		$6{\cdot}1 \cdot 10^{-10}$				
Phenylhydrazin 6)			$1{\cdot}6 \cdot 10^{-9}$			
p-Toluidin 15) 8)		$1{\cdot}4 \cdot 10^{-9}$		$3{\cdot}61 \cdot 10^{-9}$	5600	7600
ψ-Cumidin 25)		$1{\cdot}7 \cdot 10^{-9}$				
Chinolin 8)				$7{\cdot}4 \cdot 10^{-9}$		
Monomethylanilin 8)				$7{\cdot}4 \cdot 10^{-9}$		
Pyridin 8)				$8{\cdot}5 \cdot 10^{-9}$		

Amphotere Elektrolyte, für welche die Base- (K_b) und die Säuredissociationskonstante (K_s) zugleich bekannt sind.

Temperatur 25°.

	K_s	K_b
Dimethylpyron	$0{\cdot}80 \cdot 10^{-14}$	$2 \cdot 10^{-14}$
Acetoxim	$6{\cdot}0 \cdot 10^{-13}$	$6{\cdot}5 \cdot 10^{-13}$
Sarkosin	$1{\cdot}2 \cdot 10^{-10}$	$1{\cdot}7 \cdot 10^{-12}$
Leucin	$1{\cdot}8 \cdot 10^{-10}$	$2{\cdot}3 \cdot 10^{-12}$
Glykokoll	$1{\cdot}8 \cdot 10^{-10}$	$2{\cdot}7 \cdot 10^{-12}$
α-Alanin	$1{\cdot}9 \cdot 10^{-10}$	$5{\cdot}1 \cdot 10^{-12}$
β-i-Asparagin	$1{\cdot}35 \cdot 10^{-9}$	$1{\cdot}53 \cdot 10^{-12}$
Kakodylsäure	$6{\cdot}4 \cdot 10^{-7}$	$3{\cdot}6 \cdot 10^{-13}$
o-Aminobenzoesäure	$1{\cdot}06 \cdot 10^{-5}$	$1{\cdot}37 \cdot 10^{-12}$
p- „ 49)	$1{\cdot}21 \cdot 10^{-5}$	$2{\cdot}33 \cdot 10^{-12}$
m- „ 49)	$1{\cdot}63 \cdot 10^{-5}$	$1{\cdot}22 \cdot 10^{-11}$
Asparaginsäure 50)	$15 \cdot 10^{-5}$	$1{\cdot}20 \cdot 10^{-12}$

Anmerkungen zu Tabelle 10.

Die Dissociationskonstanten wurden mittels folgender Methoden ermittelt.

A. Bestimmung des Hydrolysegrades der Chloride durch Katalyse von Methyl- oder Äthylacetat.

1) Walker, Diese Zeitschr. **4**, 319 (1889). Temp. 25°.
2) Carrara und Rossi, Rendic. d. R. Accad. d. Lincei (5) **6**, 219 (1897). Temp. 25°.
3) Winkelblech, Diese Zeitschr. **36**, 546 (1901). Temp. 25°.
4) Walker, Journ. Chem. Soc. 1903, 484. Mehrere Temp.
5) Wood, Journ. Chem. Soc. 1903, 576. Temp. 40·2°. In der Tabelle auf 40° reduziert.
6) Allen, Journ. Amer. Chem. Soc. **25**, 421 (1903). Temp. 40°.
7) Lundén, Diese Abhandlung. Mehrere Temp.

B. Bestimmung des Hydrolysegrades der Chloride durch Katalyse von Rohrzucker.

8) Walker und Aston, Journ. Chem. Soc. 1895, 576. Temp. 60°.

Diese Methoden sind die zuverlässigsten. Im allgemeinen ist der Fehler im Hydrolysegrad 1—2%. Die Fehler in den Konstanten sind also umso grösser, je grösser der Hydrolysegrad ist. Wenn man einen Fehler im Hydrolysegrad von 1% annimmt, so ist, wenn der Hydrolysegrad bzw. 0·1, 0·25 und 0·9 ist; der Fehler in den Konstanten bzw. 0·9, 4·4 und 11·6% (siehe Wood, Anmkg. 5)). Die Messungen von Carrara und Rossi sind wahrscheinlich nicht so gut, denn sie scheinen mit dem Konstanthalten der Temperatur nicht genau gewesen zu sein.

C. Bestimmung des Hydrolysegrades der Alkalisalze durch Saponifikation von Methyl- oder Äthylacetat.

9) Shields, Diese Zeitschr. **12**, 167 (1893). Temp. 24·2°.
10) Hantzsch, Ber. d. d. chem. Ges. **32**, 3066 (1899). Temp. 25°.
11) Hantzsch, Ber. d. d. chem. Ges. **35**, 210 (1902). Temp. 25°.
12) Madsen, Diese Zeitschr. **36**, 290 (1901). Mehrere Temp.
13) Winkelblech, Diese Zeitschr. loc. cit., Anm. 3). Temp. 25°.
14) Lundén, Diese Abhandlung. Mehrere Temp.

Diese Methode ist die zuverlässigste für Bestimmung der Konstanten der Säuren. Der Fehler in den Konstanten ist im allgemeinen 3—5%. Die Bestimmungen von Hantzsch (Anmkg. 11) an Oximketonen sind jedoch mit grössern Fehlern behaftet. Siehe Anmkg. 41.

D. Bestimmung des Hydrolysegrades durch Ermitteln der Leitfähigkeit der Salze. Walker-Bredigs Methode.

15) Bredig, Diese Zeitschr. **13**, 322 (1894). Temp. 25°.
16) Carrara und Rossi, loc. cit. 208. Temp. 25°.
17) Löwenherz, Diese Zeitschr. **25**, 285 (1898). Neue Berechnung der Zahlen Bredigs.
18) Winkelblech, loc. cit. Temp. 25°.
19) Walden, Ber. d. d. chem. Ges. **34**, 4197 (1901). Temp. 25°.
20) Zawidski, Ber. d. d. chem. Ges. **36**, 3325 (1903); **37**, 153 (1904). Temp. 0° und 25°.
21) Zawidzki, Ber. d. d. chem. Ges. **37**, 2289 (1904). Temp. 25°.

Wenn man diese Methode anwendet, muss man mit grosser Genauigkeit arbeiten, um nicht — wie die meisten Verfasser, speziell Carrara-Rossi und Winkelblech — zu grosse Werte zu bekommen.

E. Die kryoskopische Methode.

22) Walden. loc. cit.
23) Zawidzki, Ber. d. d. chem. Ges. **37**, 2289 (1904).
24) Goldschmidt und Girard, Ber. d. d. chem. Ges. **29**, 1224 (1896).

Hier hat man keine methodischen Fehler, aber aus rein praktischen Gründen bekommt man keine genauen Resultate.

F. Die Löslichkeitsmethode von Löwenherz.

25) Löwenherz, loc. cit. Temp. 25°.

Diese Methode scheint zu grosse Werte zu geben.

G. Bestimmung der Leitfähigkeit der reinen Elektrolyte.

26) Bader, Diese Zeitschr. **6**, 289 (1890). Temp. 25°.
27) Walden, Diese Zeitschr. **8**, 433 (1891). Temp. 25°.
28) Trübsbach, Diese Zeitschr. **16**, 708 (1895). Temp. 25°.
29) Hantzsch, Ber. d. d. chem. Ges. **32**, 3066 (1899). Mehrere Temp.
30) Walker, Diese Zeitschr. **32**, 137 (1900). Temp. 18°.
31) Winkelblech, Diese Zeitschr. loc. cit. Temp. 25°.

32) Hantzsch, Ber. d. d. chem. Ges. **35**, 210 (1902). Temp. 25°.
33) Johnston, Ber. d. d. chem, Ges. **37**, 3625 (1904). Temp. 25°.
34) Lundén, Diese Abhandlung. Mehrere Temp.
Betreffs dieser Methode siehe Seite 540.

H. Die kolorimetrische Methode.

35. Lellmann, Lieb. Ann. **260**, **263**, **274**.

Walker und Aston (Anmkg. 8) haben darauf hingewiesen, dass die Reihenfolge der Konstanten nach Lellmann mit der von ihnen beobachteten nicht übereinstimmt. Dies kann darauf beruhen, dass die Messungen bei verschiedenen Temperaturen ausgeführt sind. Bei 15° ist *o*-Aminobenzoesäure stärker als *β*-*i*-Asparagin, bei 25° ist das Umgekehrte der Fall. Jedoch sind die Zahlen von Lellmann unsicher.

I. Bestimmung des optischen Drehungsvermögens der Salze.

36) Schenk und Kreichgauer, Sitzungsberichte der Gesellschaft zur Beförderung der gesamten Naturwissenschaften zu Marburg 1899, III.

K. Birotation der Zuckerarten.

37) Walden, Ber. d. d. chem. Ges. **34**, 4185 (1901).
38) Zawidzki, Ber. d. d. chem. Ges. **37**, 2289 (1904).

39) Nach Hantzsch (Anmkg. 10)) ist für 25° $k_s = 1{\cdot}3.10^{-10}$, und nach Shields (Anmkg. 9) für 24·1° $k_s = 1{\cdot}1.10^{-10}$. Der Wert von Walker dürfte also zu gross sein.

40) Nach Shields (Anm. 9) ist für 24·2° $k_s = 8 - 9.10^{-10}$, wenn man die Bestimmung, bei der die Normalität gleich 0·947 war, vernachlässigt. Walker hat bei 18° $k_s = 13.10^{-10}$ gefunden, also einen zu grossen Wert.

41) Diese Stoffe gehören zu den Pseudosäuren von Hantzsch. Die angegebenen Konstanten sind aus den Saponifikationsversuchen ausgerechnet, sie sind also für die Verbindungen, von welchen die Salze sich herleiten, gültig. Weil die Lösungen der Natriumsalze von Isonitrosoaceton und Äthylisonitrosoaceton gefärbt sind, Titrierungen also schwierig sind, und weil bei Isatoxim der Versuch nur eine relativ kurze Zeit dauern konnte, sind die Versuchsfehler relativ gross. Die Grössenordnung der Konstanten ist jedenfalls sichergestellt.

42) Als einbasische Säure.

43) Durch Saponifikation von Äthylacetat durch Natriumkakodylat hat Wiegner (Ber. d. d. chem. Ges. **37**, 1076. 1904) bei 25° $k_s = 4{\cdot}8.10^{-7}$ gefunden. Dieser Wert ist wahrscheinlich unrichtig.

44) Nach meinen Bestimmungen bekommt man mittels Extrapolation $k_b = 15{\cdot}3$ bei 60°.

45) Nach Carrara und Rossi (Anmkg. 2)) ist für 25° $k_b = 6{\cdot}2.10^{-13}$.

46) Mittels der Walker-Bredigschen Methode haben die Verfasser folgende Werte bekommen: Dimethyltetin $3{\cdot}5.10^{-13}$, Diäthyl-α-propionyltetin 4.10^{-13}, Dimethyl-β-propionyltetin $2{\cdot}5.10^{-11}$, also erheblich höhere Werte als mittels der Esterkatalyse. Also sind sehr wahrscheinlich die Werte für Diäthyltetin und Diäthylselenetin zu gross.

47) Nach Wood (Anmkg. 5) ist bei 40° $k_b = 18{\cdot}1.10^{-13}$.

48) Luginin (loc. cit. Seite 528) hat durch kalorimetrische Messungen folgende Werte bekommen:

Glykokoll (als Base) 980; Anilin 7440; *p*-Toluidin 8240 g-kal.

Nach Berthelot ist die Neutralisationswärme für *HCN* 2960 g-kal. Leider haben viele Thermochemiker in ihren Arbeiten weder Temperatur, noch Verdünnung angegeben; eine Kontrolle ist also in den meisten Fällen unmöglich.

49) Nach den Berechnungen von Walker, Diese Zeitschr. **51**, 709 (1905). Für *o*-Aminobenzoesäure hat er $k_s = 1{\cdot}04.10^{-5}$ und $\frac{k_b}{K_w} = 112$ angenommen. Der Wert von $\frac{k_b}{K_w}$ ist nach Winkelblech, welcher für *o*-Aminobenzoesäure zwei voneinander stark abweichende Ziffern erhalten hat (siehe Seite 527). Nach den von Walker und mir benutzten Zahlen bekommt man folgende Werte für die scheinbare Konstante k_0. Temp. 25°.

v	100	200	500	1000	μ_∞ für Anion, Kation)
Nach Walker k_0 ber.	0·71	0·80	0·92	0·97	74
„ mir k_0 ber.	0·69	0·80	0·92	0·98	70

50) Mittels der angegebenen Werte bekommt man die scheinbare Konstante k_0 ber. Die von Winkelblech beobachteten Konstanten sind mit k_0 beob. bezeichnet. μ_∞ für (H, Anion) = 376; μ_∞ für (Anion, Kation) = 62.

v	32	64	128	256	512	1024
k_0 beob.	6·9	8·0	9·2	10	12	12
k_0 ber.	6·1	8·5	10	11	12	13

Löslichkeit von o-Aminobenzoesäure in Salzlösungen.

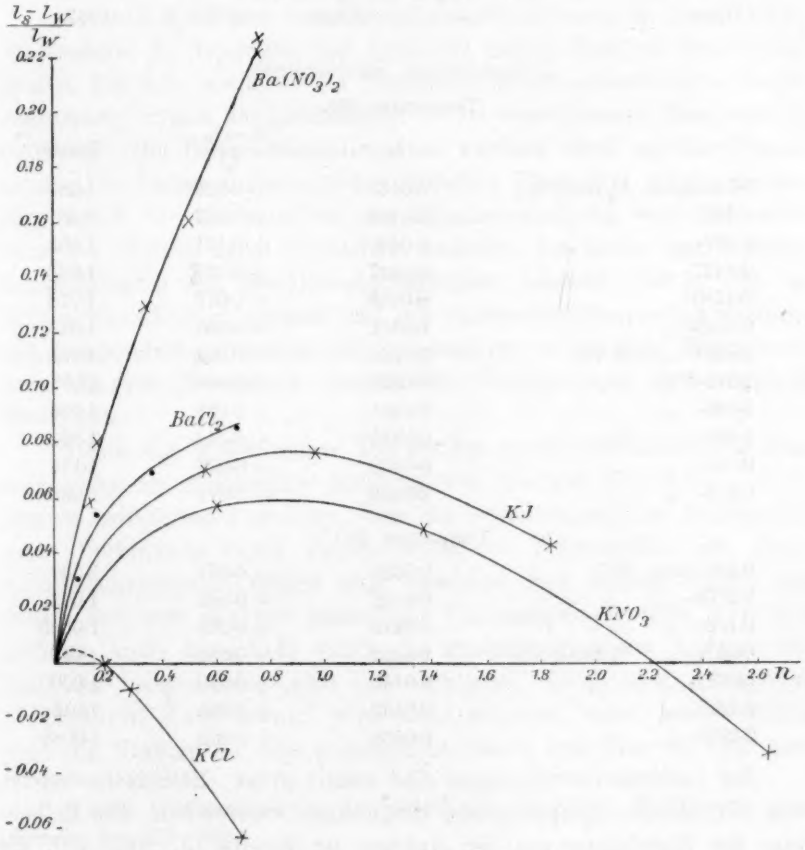
Es ist denkbar, dass ein amphoterer Elektrolyt mit Metallsalzen Salze vom Typus $KOOC.C_6H_4NH_3Cl$ bildet. In solchem Falle sollte ein Gleichgewicht:

$$KOOC.C_6H_4NH_3Cl \rightleftarrows C_6H_4COOHNH_2 + KCl$$

eintreten. Also sollte, wenn l_s (bzw. l_w) die Löslichkeit der Säure in Salzlösung, bzw. in Wasser und n die Konzentration der Salzlösung und k eine Konstante ist: $k(l_s - l_w) = l_w . n$.

Die relative Löslichkeitserhöhung $\frac{l_s - l_w}{l_w}$ sollte also der Salzkonzentration proportional sein. Wie man aus der Figur ersehen kann, gilt dies nur für $Ba(NO_3)_2$. Die Vorgänge sind also kompliziert, und man muss die sogenannte aussalzende Wirkung in Betracht ziehen.

Die Löslichkeitsbestimmungen wurden in derselben Weise, wie sie van't Hoff bei seinen Untersuchungen der Stassfurter Salze angewandt hat, ausgeführt Die Konzentration der Aminosäure wurde durch Titrierung mit $Ba(OH)_2$ bestimmt. Die Konzentration der Baryumsalze wurden gewichtsanalytisch bestimmt, die Haloide massanalytisch. Die Konzentration von KNO_3 wurde durch Verdunstung, unter Abziehen der zurückbleibenden Menge Aminosäure — durch Titrierung ermittelt — bestimmt. Die Löslichkeit in Salzlösungen wurde mit gleichzeitig ausgeführten Bestimmungen für Aminosäure allein ausgeführt, und aus



dem Verhältnis zwischen den beiden Ablesungen an der Bürette wurde das Verhältnis $\frac{l_s - l_w}{l_w}$ ausgerechnet.

Tabelle 11.

Löslichkeit in Wasser.

Temperatur: 25°	26·1°	28·1°	34·9°	35·0°	39·8°
l_w = Normal. $\frac{\text{g-Mol}}{\text{Liter}}$ beob.:					
0·0378	0·0394	0·0416	0·0534	0·0543	0·0647
0·0380	—	0·0416	—	—	0·0650
l_w = Normal. $\frac{\text{g-Mol}}{\text{Liter}}$ ber.:					
0·0380	—	0·0423	0·0543	0·0545	0·0644
Dichte bezogen auf H_2O von 4°:					
0·999	—	—	0·998	0·997	0·997

Löslichkeit in Salzlösungen.

		l_s	$\frac{l_s - l_w}{l_w}$	Dichte
Temperatur 25°.				
0·768-norm.	$\frac{1}{2}Ba(NO_3)_2$	0·0463	+ 0·222	1·080
0·767- „	„	0·0465	+ 0·227	1·081
0·507- „	„	0·0440	+ 0·161	1·052
0·3427- „	„	0·0427	+ 0·127	1·037
0·1780- „	„	0·0405	+ 0·079	1·018
0·1545- „	„	0·0401	+ 0·058	1·015
2·633- „	KNO_3	0·0366	— 0·034	1·155
1·372- „	„	0·0397	+ 0·048	1·083
0·598- „	„	0·0401	+ 0·058	1·033
1·853- „	KJ	0·0395	+ 0·042	1·221
0·946- „	„	0·0408	+ 0·076	1·114
0·560- „	„	0·0406	+ 0·071	1·068
Temperatur 28·1°.				
0·690-norm.	KCl	0·0395	— 0·064	1·030
0·2768- „	„	0·0412	— 0·009	1·012
0·1862- „	„	0·0418	+ 0·005	1·0085
0·6674- „	$\frac{1}{2}BaCl_2$	0·0452	+ 0·086	1·060
0·3631- „	„	0·0445	+ 0·070	1·030
0·1631- „	„	0·0439	+ 0·055	1·015
0·0919- „	„	0·0428	+ 0·029	1·0085

Die Löslichkeitserhöhungen sind relativ gross. Bemerkenswert ist, dass Baryumsalze speziell grosse Erhöhungen verursachen. Die Reihenfolge der Einwirkung von den Anionen ist dieselbe (J, NO_3, Cl), die

man früher gefunden hat[1]). Es ist wahrscheinlich, dass diese Löslichkeitsänderungen aus zwei Einflüssen — der oben erwähnten Salzbildung und der „aussalzenden Wirkung" — zusammengesetzt ist.

Die Lösungswärme ist nach der Formel $\frac{1}{k}\frac{\partial k}{\partial T} = \frac{q}{RT^2}$ gleich $-$ 6600 ($\pm$ 150) g-kal.

In Tabelle 11 sind die Werte, die man mittels dieser Zahl bekommt, angegeben. Alexejeff und Werner (loc. cit.) haben die Lösungswärme zu 4340 g-kal. bestimmt. Dass man hier keine Übereinstimmung bekommt, kann darauf beruhen, dass die thermochemische Zahl eine Differenz zwischen den kalorimetrisch ermittelten Werten der Neutralisationswärme für die gelöste und für die feste Substanz ist und dadurch unsicher wird.

Zusammenfassung.

Ich habe die Säure- und Basendissociationskonstanten für *o*-Aminobenzoesäure, *β*-*i*-Asparagin und Acetoxim mittels Katalyse und Saponifikation von Äthylacetat — die Säuredissociationskonstante für *o*-Aminobenzoesäure mittels der Leitfähigkeit — bei verschiedenen Temperaturen bestimmt. Die Dissociationskonstanten wachsen stark mit der Temperatur. Die bisher untersuchten schwachen Elektrolyte zeigen dieselbe Eigenschaft — wie man aus der Zusammenstellung Seite 540 sehen kann —, obwohl keine Parallelität zwischen der Grösse der Dissociationskonstanten und der Dissociationswärme existiert. Es ist also unrichtig von abnorm grossen und mit wachsender Temperatur wachsenden Temperaturkoeffizienten der Pseudosäuren zu sprechen (Hantzsch), denn die von Hantzsch untersuchten Verbindungen sind schwache Elektrolyte.

Mittels der Walkerschen Theorie der amphoteren Elektrolyte kann man nicht die gleichzeitige Existenz von geringer Hydrolyse und geringem Leitvermögen erklären, denn die Verminderung der Leitfähigkeit einer Verbindung durch Verminderung der Wasserstoff-, bzw. Hydroxylionkonzentration mittels einer basischen, bzw. sauren Gruppe wird (unter den von Walker gemachten Voraussetzungen über Anhydridbildung, siehe Seite 515) durch die zusammengesetzten Anionen und Kationen kompensiert. Aber eine Erklärung durch eine Umlagerung (Hantzsch, Kauffmann) wird nicht möglich, wenn man annimmt, dass die Verbindung eine gewöhnliche Säure, bzw. Base ist. Sie kann

[1]) Siehe Literaturangabe in der Arbeit von Langbeck, Hoffmann, Diese Zeitschr. **51**, 385 (1905).

nicht eine solche sein, sondern entweder ein amphoterer Elektrolyt oder eine Base, bzw. Säure (oder auch ein Nichtelektrolyt) sein, die durch Zusatz von *NaOH*, bzw. *HCl* Salze bildet, die von einer konstitutiv verschiedenen Verbindung abstammen. Das letzte ist bei den aliphatischen Nitroverbindungen der Fall, das erste bei den Oximketonen; denn hier liegen keine Anomalien vor, die eine Umlagerungshypothese nötig machen.

Ich habe die Löslichkeit von *o*-Aminobenzoesäure in $Ba(NO_3)_2$-, $BaCl_2$-, *KJ*-, KNO_3- und *KCl*-Lösungen untersucht. Es ist wahrscheinlich, dass hier eine gleichzeitige Neutralisation der beiden Gruppen des amphoteren Elektrolyten stattfindet. Die Kurven, die man bekommt, wenn man die Salznormalität als Abszisse und die relative Löslichkeitserhöhung als Ordinate nimmt, haben einen Maximumpunkt, der bei um so kleinerer Konzentration liegt, je kleiner die Löslichkeitserhöhung ist. Hoffmann und Langbeck (loc. cit.) haben solche Maximalpunkte bei Salicylsäure und *o*-Nitrobenzoesäure beobachtet. Es existiert Parallelität zwischen diesen Löslichkeitsveränderungen und der Neutralsalzwirkung bei Katalyse und Saponifikation von Äthylacetat. Das folgende Schema zeigt die Wirkungen der Anionen *Cl*, NO_3 und *J*.

	Die Reaktionskonstante	
Die Löslichkeit wird:	bei Katalyse wird:	bei Saponifikation[1]) wird:
durch Cl' stark vermindert	durch Cl' stark erhöht	durch Cl' schwach erhöht
„ NO_3' weniger „	„ NO_3' weniger „	„ NO_3' „ vermindert
„ J' noch „ „		„ J' stark „

Nachschrift (in der Korrektur).

Berichtigung. Die Berechnung Winkelblechs (Diese Zeitschr. **36**, 592. 1901) über die relativen Mengen von Anhydrid (oder inneres Salz) und Hydrat, ausgeführt nach der Formel:

$$\frac{k_s \cdot k_b}{K_w} = \left(\frac{1-x}{x}\right)^2,$$

ist nach meiner Meinung fehlerhaft. Auch Prof. Bredig hatte nach gütiger brieflicher Mitteilung Herrn Winkelblech bereits auf diesen Fehler aufmerksam gemacht. Die Worte (Seite 533) „und hiermit gezeigt .... gehorcht" sind also unrichtig.

Ergänzung zu Tabelle 10. Siehe auch Farmer (Journ. Chem. Soc. 1904, 1713).

[1]) Euler, Diese Zeitschr. **32**, 357 (1900).

Stockholms Högskola, Physikalisches Institut, Juli 1905.

Beiträge zur Kenntnis der Halogensauerstoffverbindungen.

Abhandlung III.

Zur Kenntnis des Chlordioxyds.

Von

William Bray.

(Mit 1 Figur im Text.)

I. Einleitung.

Das Studium der Halogensauerstoffverbindungen hat es im hohen Grad wahrscheinlich gemacht, dass die Säuren vom Typus HXO_3 durch Reduktion nicht direkt in die Halogene übergehen, und dass bei der Reduktion von Chlorsäure (wie von Bromsäure) jedenfalls auch Zwischenstufen mit einem höhern Sauerstoffgehalt als HXO primär entstehen können.

Dafür spricht zunächst die Existenz folgender Reaktionen bei der Chlorsäure:

1. Chlorsäure wird bei etwa 60° von feuchter Oxalsäure zu Chlordioxd reduziert[1]):

$$2\,HClO_3 + H_2C_2O_4 = 2\,ClO_2 + 2\,H_2O + 2\,CO_2.$$

2. Chlorsäure zersetzt sich unter dem Einfluss von konzentrierter Schwefelsäure in Perchlorsäure und Chlordioxyd, d. h. in eine höhere und eine niedrigere Oxydationsstufe[2]):

$$3\,HClO_3 = 2\,ClO_2 + HClO_4 + H_2O.$$

3. Chlorsäure und Salzsäure reagieren bei Anwesenheit von wenig Chlorion annähernd nach dem Schema[3]):

$$2\,H^{\cdot} + ClO_3^{\prime} + Cl^{\prime} \text{ oder: } HClO_3 + HCl = ClO_2 + {}^1/_2\,Cl_2 + H_2O.$$

In diesen drei Fällen ist es gelungen, eine zwischen der Chlorsäure

---

[1]) Calvert und Davies, Lieb. Ann. **110**, 344 (1859).

[2]) Oechsli, Z. f. Elektroch. **9**, 807 (1903).

[3]) Schacherl, Lieb. Ann. **182**, 193 (1876). Vgl. Zeitschr. f. anorg. Chemie **48**, 217 (1906).

und unterchlorigen Säure liegende Oxydationsstufe, nämlich das Chlordioxyd, quantitativ zu isolieren; hierdurch ist noch nicht bewiesen, dass Chlordioxyd primär entsteht, es könnte auch (solange man keine hypothetischen Chlorsauerstoffverbindungen einführen will) chlorige Säure in Betracht kommen[1]); nur die unterchlorige Säure ist ausgeschlossen; diese müsste sonst sekundär mit $HClO_3$ ClO_2 geben können, was nicht der Fall ist, wie durch eigene qualitative Versuche gezeigt wurde. Unterchlorige Säure entsteht aber unter diesen Versuchsbedingungen ebenfalls nicht primär neben Chlordioxyd; denn, wie erwähnt, ist die Bildung des letztern in den genannten Reaktionen eine quantitative.

Ausser dem Chlordioxyd kommt noch die chlorige (bzw. bromige) Säure als mögliche höhere Oxydationsstufe, die primär bei der Reduktion entstehen könnte, in Betracht; sie sind schon von frühern Forschern[2]) zur Erklärung der Resultate kinetischer Untersuchungen als primäre Reduktionsstufen angenommen worden. Eine Zusammenstellung und Kritik ihrer Ergebnisse findet sich in einer gleichzeitig erscheinenden Abhandlung[3]). Schon hier mag erwähnt werden, dass Koppelungsversuche von Luther und Schilow das quantitative Auftreten von bromiger Säure als Zwischenstufe bei der Reduktion von Bromsäure durch schweflige Säure so gut wie sicher beweisen.

Die eben angestellten Überlegungen nehmen ohne weiteres an, dass die Reduktion von Chlorsäure und Bromsäure ähnlich verlaufende Vorgänge sind; die Berechtigung hierzu wird an anderer Stelle eingehend erörtert werden[4]).

Der Zweck meiner Arbeit war, die eben genannten Stoffe, welche einen Sauerstoffgehalt zwischen HXO_3 und HXO besitzen, näher zu untersuchen, da erst, wenn die Beziehung dieser Substanzen untereinander und zu den andern Halogenverbindungen bekannt ist, man imstande sein wird, die Richtigkeit der Hypothesen über die Reduktion von Chlorsäure und Bromsäure zu prüfen. Von diesen Stoffen sind

[1]) Oechsli (loc. cit.) hat eine primäre Reduktion zu chloriger Säure in der zweiten Reaktion und eine Folgereaktion nach der Gleichung $HClO_2 + HClO_3 = 2ClO_2 + H_2O$ angenommen.

[2]) Noyes, Diese Zeitschr. **18**, 118 (1895) und **19**, 599 (1896). — Noyes und Wason, Diese Zeitschr. **22**, 210 (1897). — Judson und Walker, Journ. Chem. Soc. Trans. **73**, 410 (1898). — Bray, Journ. Phys. Chem. **7**, 92 (1903).

[3]) Zeitschr. f. anorg. Chemie **48**, 217 (1906).

[4]) Zeitschr. f. anorg. Chemie **48**, 217 (1906). Die Analogie auf Jodsäure auszudehnen, erscheint nicht statthaft (vgl. Abhandlung II); vielmehr ist hier gerade die primäre Hypojoditbildung anzunehmen, und es spricht kein bisher bekannt gewordener Versuch dafür, dass etwa jodige Säure eine Rolle spielen könnte.

nur die Chlorverbindungen, und zwar Chlordioxyd, (ClO_2), und die Chlorite (ClO_2' in Lösung) isoliert worden. Letztere können nur aus ClO_2 als Ausgangsmaterial erhalten werden. Am Ende meiner Untersuchung gelang es mir zu zeigen, dass auch die chlorige Säure selbst in wässeriger Lösung existenzfähig ist, ja sie erwies sich als einigermassen beständig, wenn Hypochlorit sorgfältig ausgeschlossen wird; letzteres reagiert nämlich momentan mit ihr unter Bildung von Chlordioxyd und Chlor, wie ich durch qualitative Versuche zeigte.

Diese Chlorverbindungen, und im besondern ihre Reaktionen in wässeriger Lösung sind verhältnismässig wenig untersucht worden. Es fanden sich viele widersprechende Angaben in der Literatur, und es fehlte an zuverlässigen Analysen- und speziell Titrationsmethoden. Die nächste Aufgabe war, einige ältere Angaben zu kontrollieren und die Titrationsmethoden zu prüfen. Hierbei mussten zum Teil neue Methoden erfunden werden. Dann wurden die Eigenschaften und Reaktionen von Chlordioxyd und seine Beziehung zu den Chloriten, ferner gelegentlich der primären Reduktion von Chlordioxyd zu chloriger Säure auch einige Reaktionen der chlorigen Säure untersucht.

Um eine klare Übersicht über diese Resultate zu ermöglichen, ist im folgenden Abschnitt eine kurze Beschreibung und Kritik der wichtigsten bekannten Untersuchungen über ClO_2 und Chlorite gegeben.

II. Geschichte und Kritik.

1. Chlordioxyd wurde zuerst im Jahre 1815 von Davy[1]) und unabhängig von ihm von Stadion[2]) durch Einwirkung von konzentrierter Schwefelsäure auf Kaliumchlorat hergestellt. Die von Davy vorgeschlagene Formel (ClO_2 nach unserer Bezeichnungsweise) wurde schliesslich durch die Untersuchungen von Pebal[3]) und von Pebal und Schacherl[4]) als richtig erwiesen. Pebals Beweis beruht auf der experimentellen Tatsache, dass zwei Volumina des Gases nach der Explosion ein Gemisch von einem Volumen Chlor und zwei Volumina Sauerstoff liefern. Trotzdem bedienten sich viele Chemiker noch weiter der Formel Cl_2O_4, und die Arbeit von Pebal und Schacherl[4]) wurde daher ausgeführt, um die Dampfdichte des Gases direkt zu messen. Sie

[1]) Phil. Trans. **105**, 214 (1815).

[2]) Gilberts Ann. **52**, 197 (1816).

[3]) Lieb. Ann. **177**, 1 (1875). Diese Arbeit enthält eine Zusammenstellung der frühern Untersuchungen über diesen Gegenstand.

[4]) Lieb. Ann. **213**, 113 (1882).

stellten reines Chlordioxyd durch vorhergehende Verflüssigung des Gases dar. Die erhaltenen Resultate stimmten recht nahe mit der Formel ClO_2 überein.

2. Chlordioxyd ist ein schweres Gas von intensiv gelber Farbe und einem scharfen, durchdringenden Geruch[1]). Es ist in Wasser sehr leicht löslich und bildet mit letzterm ein schwachgelbes Hydrat von unbekannter Zusammensetzung (Millon[2]), Brandau[3])). Verdünnte Lösungen sind hellgelb, konzentrierte dunkler bis orange gefärbt. Flüssiges Chlordioxyd besitzt eine intensiv rotbraune Farbe (Faraday[4]), Millon, Pebal), nicht unähnlich derjenigen des Broms, doch ist es durchsichtiger. Die Angabe Millons, dass die Flüssigkeit bei 20° oder noch höher siedet, wurde durch Pebal[5]) und später durch Schacherl[6]) richtig gestellt. Der Siedepunkt liegt bei 9·9° bei einem Druck von 730·9 mm (auf 0° reduziert). Die Flüssigkeit und das unverdünnte Gas sind äusserst explosiv, lassen sich aber bei niedrigen Temperaturen, und wenn der Apparat rein ist, und Berührung mit organischen Substanzen (Gummi, Kork) vermieden wird, verhältnismässig sicher handhaben. Ist das Gas mit Luft, CO_2 oder Chlor verdünnt, so explodiert es nicht leicht. Chlordioxyd ist ein starkes Oxydationsmittel, sowohl als Gas, als in Lösung. In wässeriger Lösung wird es in der Regel zu Chlorion reduziert. Durch Permanganat lässt es sich zu Chlorsäure oxydieren (Fürst[7])). Eine systematische quantitative Untersuchung der Reaktionen von Chlordioxydlösungen ist bisher noch nicht ausgeführt worden.

3. Millon stellte Chlorite durch Einwirkung von Chlordioxydlösungen auf Lösungen der Alkalien her. Es findet eine langsame Reaktion statt, bei welcher gleiche Mengen von Chlorit und Chlorat entstehen: $2\,ClO_2 + 2\,KOH = KClO_2 + KClO_3 + H_2O$.
Silber- und Bleichlorit sind in kaltem Wasser nicht sehr löslich. Das Silberchlorit wurde analysiert. Diese Ergebnisse wurden durch Garzarolli Thurnlackh und Hayn[8]) bestätigt. Diese Autoren stellten verschiedene Chlorite in reinem Zustand her und fanden, dass Kalium-, Silber- und Bleichlorit die theoretischen Formeln besassen.

4. Grosse Verwirrung wurde indessen durch Millons Entdeckung des sogenannten „Chlorigsäureanhydrids", Cl_2O_3, verursacht. Dieses Gas,

---

[1]) Ich bemerkte, dass sehr verdünnte Lösungen einen nicht unangenehmen, dem Ozon ähnlichen Geruch besitzen.

[2]) Lieb. Ann. **46**, 281 (1843). [3]) Lieb. Ann. **151**, 340 (1869).

[4]) Phil. Trans. **113**, 194 (1823). [5]) Loc. cit. [6]) Lieb. Ann. **206**, 68 (1881).

[7]) Lieb. Ann. **206**, 76 (1881). [8]) Lieb. Ann. **209**, 203 (1881).

welches sich aus sauren Lösungen von Chloriten entwickelt (Millon, Schiel[1]), wurde durch Einwirkung von Salpetersäure auf Kaliumchlorat in Gegenwart eines Reduktionsmittels, arsenige Säure (Millon), Weinsäure, Zucker, Benzol, gewonnen. Garzarolli Thurnlackh[2]) zeigte aber, indem er sich der Gasanalysenmethode Pebals bediente, dass das in Frage stehende Gas nur ein Gemisch von Chlordioxyd und Chlor in variablen Verhältnissen ist. Das vermeintliche „Cl_2O_3" hat den Gegenstand einer grossen Zahl von Untersuchungen[3]) von Schiel, Carius, Herrmann, Brandau und andern gebildet. Die von ihnen erhaltenen Resultate müssen, mit einigen geringen Abweichungen, für Chlordioxyd gelten. Die Reaktionen des angeblichen Cl_2O_3 mit den organischen Substanzen Alkohol, Benzol und Naphtalin sind untersucht worden. Die Wiederholung dieser Versuche mit reinem ClO_2 und ihre Ausdehnung auf Reaktionen mit noch andern organischen Substanzen dürften zu interessanten Ergebnissen führen[4]).

5. Pebal hat gezeigt, dass das in der Reaktion zwischen $HClO_3$ und HCl entstehende Gas (Euchlorin) ein Gemisch von Chlor und Chlordioxyd ist. Er fand, dass die Flüssigkeit, welche sich aus diesem Gemisch kondensiert, reines ClO_2 ist. Schacherl machte die Beobachtung, dass, wenn er das Gefäss, welches die eben erwähnte Flüssigkeit von etwa -18^0 enthielt, in ein Wasserbad von 30^0 setzte, die Temperatur langsam auf $9{\cdot}9^0$ stieg und dann konstant blieb, bis fast alle Flüssigkeit verschwunden war. Diese Resultate zeigen, dass Chlor in flüssigem Chlordioxyd praktisch unlöslich ist[5]).

6. Die angeführten Tatsachen stellen die Resultate Brandaus[6]) in ein anderes Licht. Er verflüssigte sein „Cl_2O_3" und benutzte das aus dieser Flüssigkeit entwickelte Gas zur Herstellung seiner wässerigen Lösungen. Seine Beobachtung, dass der maximale Siedepunkt der Flüssigkeit zwischen 8 und 9^0 lag, erfordert eine ganz andere Interpretation, als er (unter der Voraussetzung der Richtigkeit von Millons Angabe über den Siedepunkt des reinen ClO_2) angenommen hatte. Der Siede-

[1]) Lieb. Ann. **112**, 73 (1859).

[2]) Lieb. Ann. **209**, 184 (1881). Literaturangaben über die Herstellungsmethoden von „Cl_2O_3" finden sich in dieser Abhandlung.

[3]) Sämtlich in Lieb. Ann. enthalten. Vgl. Dammer.

[4]) Diese Arbeit ist im hiesigen Laboratorium in Angriff genommen.

[5]) Aus dem Gesagten folgt, dass flüssiges „Cl_2O_3" nicht ohne weiteres aus flüssigem Chlordioxyd und Chlor hergestellt werden kann. (Vgl. die Bildung von N_2O_3 aus NO_2 und NO). Daher ist die Existenzfähigkeit des Cl_2O_3 als Flüssigkeit unter gewöhnlichen Umständen unwahrscheinlich.

[6]) Lieb. Ann. **151**, 340 (1869).

punkt seiner Lösung beweist indessen, dass er keineswegs mit „Cl_2O_3", sondern mit fast reinem ClO_2 gearbeitet hatte. Dass seine Analysen trotzdem zu der Formel Cl_2O_3 führten, musste auf einem Mangel seiner Analysiermethode beruhen. Um die Gesamtmenge des Chlors in seiner Lösung als Chlorion zu bestimmen, hatte er das Chlordioxyd mit Kaliumnitrit reduziert. Da in ähnlichen von mir untersuchten Reduktionen des Chlordioxyds beobachtet wurde, dass eine quantitative Reduktion zu Chlorion nicht stattfand, sondern dass Chlorsäure entstand, so schien es wahrscheinlich, dass hierdurch der Fehler bei der Brandauschen Methode bedingt war. Angestellte Untersuchungen bestätigten diese Vermutung (vergl. § V).

7. Unsere Kenntnisse von Chlordioxyd in gasförmigem Zustand sind nach dem Gesagten recht umfassend. Meine eigenen Untersuchungen haben sich auf wässerige Lösungen von Chlordioxyd beschränkt, worüber verhältnismässig wenig bekannt ist.

Vor allem galt es, Titriermethoden nachzuprüfen, bzw. neue ausfindig zu machen. Nahe lag vor allem die Reaktion mit Jodwasserstoff:

$$ClO_2 + 5J' + 4H^{\cdot} = 5J + 2H_2O + Cl'.$$

Diese erwies sich als durchaus geeignet in Übereinstimmung mit Versuchen von Reychler[1]) und Oechsli[2]); Garzarolli Thurnlackh[3]) kommt allerdings auf Grund von Versuchen von Cohn[4]) zum entgegengesetzten Resultat, aber zu Unrecht: denn die Abweichungen bei den Versuchen Cohns hatten ihre Ursache darin, dass seine ClO_2-lösungen Chlorsäure enthielten.

Dagegen ist die Ferrosulfatmethode, die Garzarolli Thurnlackh empfiehlt, und die von Brandau[5]) benutzte Methode mit schwefliger Säure unbrauchbar; es entsteht nämlich in dieser Reaktion Chlorsäure, und ein Teil der Versuchsergebnisse dieser Forscher ist deshalb unrichtig.

III. Herstellung der Lösungen, analytische Methoden usw.

1. Das Chlordioxyd, mit Kohlensäure gemischt, wurde aus einem feuchten Gemenge von Kaliumchlorat und Oxalsäure unter Ausschluss von direktem Licht dargestellt, mit wenig Wasser gewaschen und in

---

[1]) Bull. de la Soc. Chim. **25**, 659 (1901).

[2]) Loc. cit. Diese Arbeit erschien während meiner Untersuchungen über diese Frage. [3]) Loc. cit.

[4]) Journ. f. prakt. Chem. **83**, 53 (1861).

[5]) Loc. cit.

Wasser bei 0° aufgelöst. 0.2-molare Lösungen (1 ClO_2 in 5 Liter) liessen sich leicht darstellen. Der Apparat bestand vollständig aus Glas, indem das Gasableitungsrohr mit dem Kolben mittels eines Glasschliffes verbunden war. Der Zusatz von Wasser (20 ccm auf etwa 40 g $KClO_3$ und 150 g Oxalsäure), wodurch sich diese Methode von der üblichen[1]) unterscheidet, bewirkt eine grössere Gleichmässigkeit des Gasstroms bei einer niedrigern Temperatur (60 statt 70—80°). Ferner scheinen die Lösungen einen kleinern Gehalt an Chlorsäure und Salzsäure zu besitzen.

In einigen Versuchen wurden (nach der Methode von Reychler[2]) aus Kaliumchlorat und Schwefelsäure hergestellte Lösungen des Gases benutzt. In diesen Fällen ist der Buchstabe (R) in Klammern hinter der Formel für Chlordioxyd gegeben (z. B. $ClO_2(R)$). Wie weiter unten gezeigt wird, sind derartige Lösungen immer mit Chlor verunreinigt.

2. Die Chloritlösungen wurden durch die Wirkung von überschüssigem Alkali (KOH oder $NaOH$) auf wässerige ClO_2-Lösungen bereitet[3]), $2\,ClO_2 + 2\,OH' = ClO_2' + ClO_3' + H_2O$. Das Ende dieser langsamen Reaktion erkannte ich an der Entfärbung der Lösung. Alle Lösungen enthielten ClO_3-Ion und waren alkalisch. Sie waren sehr beständig; eine Lösung änderte ihren Oxydationswert in sechs Monaten nicht merklich.

3. Chlorige Säure. Zuerst war es fraglich, ob wässerige Lösungen von chloriger Säure $HClO_2$, existenzfähig seien. Beim Ansäuern der ersten von mir bereiteten Chloritlösungen, welche aus chlorhaltigen ClO_2-Lösungen hergestellt worden waren und deshalb ClO' enthielten, entstand sofort ClO_2. Ich merkte aber später mit andern reinern Lösungen, dass diese ClO_2-Bildung (an der gelben Farbe bemerkbar) in verdünnter schwefelsaurer Lösung langsam war, und dass sie durch Zusatz von Chlor- und Hypochlorition beschleunigt wurde[4]). Ein kleiner Zusatz von arseniger Säure, die bekanntlich mit Cl_2 und $HClO$ rasch, mit ClO_2 nach eigener Erfahrung langsam reagiert, bewirkte, dass verdünnte angesäuerte Lösungen mehr als eine Stunde farblos blieben, wobei ihr Oxydationswert nur langsam abnahm. Dies bedeutet,

[1]) Calvert und Davies, Lieb. Ann. **110**, 344 (1859). — Oechsli, Loc. cit 822.

[2]) Bull. de la Soc. Chim. **25**, 659 (1901). Vgl. Holleman, Anorganische Chemie (neue Auflage).

[3]) Vgl. Millon, Garzarolli Thurnlackh, Reychler und Oechsli, loc. cit.

[4]) Der qualitative Nachweis für Chlorite besteht gerade in dem Auftreten von ClO_2 beim Ansäuern (gelbe Farbe und Geruch), welches durch Zusatz von HCl oder Erwärmen beschleunigt werden kann.

dass die farblose Lösung $HClO_2$ enthielt, von deren Existenzfähigkeit man bisher nichts wusste. Da in diesen Lösungen noch $HClO_3$ vorhanden war, welche wahrscheinlich mit $HClO_2$ langsam reagiert:

$$HClO_3 + HClO_2 = 2\,ClO_2 + H_2O,$$

so ist es nicht ausgeschlossen, dass vollständig reine $HClO_2$-Lösungen noch viel beständiger sein würden.

Sie ist ein sehr starkes Oxydationsmittel und zeigt ähnliche Wirkung wie ClO_2, während ClO_2' (d. h. alkalische Chloritlösungen) dagegen keine starken oxydierenden Wirkungen ausüben.

Titrationsmethoden.

4. Da das ClO_2 in wässeriger Lösung einen beträchtlichen Dampfdruck besitzt und daher beim Aufsaugen in die Pipette stark verdunstet, so sind die obersten Schichten stets zu verdünnt. Bei konzentrierten Lösungen würden durch diesen Umstand grosse Fehler bedingt werden, und es sind deshalb Pipetten verwendet worden, wie sie schon Jakowkin[1]) empfohlen hat, und welche sich auch in diesem Falle ausserordentlich gut bewährt haben. Das Prinzip beruht darauf, dass die verdünnten obern Schichten der Lösung über einem Dreiweghahn in der Pipette zurückgehalten werden. Die Titration der konzentrierten Lösungen wurde mit einer kleinen, rasch ausfliessenden Pipette dieser Art ausgeführt, deren Gehalt unterhalb des Hahnes 2·62 ccm betrug. Beim Entleeren wurde die Spitze der Pipette in die Flüssigkeit getaucht, und nach dem Ausfliessen wurde sie (unterhalb des Hahnes) mit Wasser nachgespült. Wegen letztern Verfahrens und der Kleinheit der Pipette wurde sie als Aufnahmepipette mit Quecksilber kalibriert.

Das in dieser Arbeit als „Jodtitration" bezeichnete Verfahren gelangte in der folgenden Weise zur Ausführung. Zu 50 ccm 0·1—0·2-norm. Jodkaliumlösung wurden zunächst eine gemessene Menge der fraglichen Lösung und hierauf 3—5 ccm 2-normaler Schwefelsäure hinzugefügt. Nach drei Minuten wurde dann das ausgeschiedene Jod mit Thiosulfat (meistens 0·1-normal) titriert. Das Warten war nötig, weil die letzten Stadien der Reaktion nicht unmessbar rasch verliefen, und weil beim allzu frühzeitigen Hinzufügen des Thiosulfats ein Teil desselben zu Sulfat oxydiert werden würde[2]).

[1]) Diese Zeitschr. **29**, 626 (1899).

[2]) Da das ClO_2 augenblicklich verschwand, konnte diese Oxydation nur durch Halogensauerstoff-Zwischenstufen (z. B. Jodsäure) verursacht werden. Bezüglich der weitern Untersuchung der Reaktion zwischen Jodion und ClO_2 und der Bestimmung der Zwischenstufen siehe § V und Abhandlung IV.

Nach Vermeiden dieses Fehlers wurde der Titrationswert einer ClO_2-Lösung oder einer Chloritlösung völlig konstant gefunden, unabhängig von der Konzentration der verwendeten Reagenzien und von der Reihenfolge ihrer Mischung. Diese Unabhängigkeit des Titrationswertes macht es sehr wahrscheinlich, dass die Reaktionen mit Jodion in saurer Lösung nicht von störenden Nebenreaktionen begleitet sind.

$$ClO_2 + 5J' + 4H^{\cdot} = 5J + Cl' + 2H_2O$$
$$ClO_2' + 4J' + 4H^{\cdot} = 4J + Cl' + 2H_2O.$$

Die Genauigkeit der Messungen geht aus den folgenden Angaben hervor.

Tabelle 1.

Das in Freiheit gesetzte Jod verbraucht in aufeinanderfolgenden Titrationen:

Lösung	Volumen ccm	ccm 0·1-norm. Thiosulfat			
ClO_2	2·62	15·63	15·68	15·61	15·60
„	2·62	26·20	26·28	26·30	26·25
Chlorit	10	12·65	12·70	—	12·70
„	2·62	9·6	9·65	—	9·63

Etwa vorhandenes Chlor wird mit dem Chlordioxyd, etwa vorhandenes Hypochlorit mit dem Chlorit mit titriert; Chlorsäure, resp. ClO'_3 dagegen nicht.

6. Eine andere Jodtitration in neutraler KJ-Lösung „Jodtitration neutral“ wird oft gebraucht, um Cl_2 neben Chlordioxyd annähernd zu bestimmen. Eine nähere Beschreibung der Methode findet sich im Anhang zu § V, 1; hier mag nur erwähnt werden, dass das Prinzip der Methode von der Tatsache ausgeht, dass etwa fünfmal soviel Jod in saurer Lösung als in neutraler durch reines ClO_2 ausgeschieden wird, während für Cl_2 die Mengen in beiden Fällen dieselben sind.

7. Mittels der „Ferrosulfattitration“ wurden Chlorsäure allein, $HClO_3 + ClO_2$, event. $+ Cl_2$ und $ClO_3' + ClO'_2$, event. $+ ClO'$ bestimmt. Falls es sich um die Bestimmung reiner Chlorsäurelösungen handelte, wurde die $HClO_3$ mit überschüssigem Ferrosulfat und konzentrierter Schwefelsäure (unter Kohlensäure) einige Minuten bei 100° behandelt. Nach Abkühlen unter CO_2[1]) wurde das überschüssige Ferrosulfat in der üblichen Weise mit Permanganat titriert. In den andern Fällen wurden die Lösungen bei Zimmertemperatur gemischt (um Verlust von ClO_2 zu vermeiden) und dann wie oben behandelt. Die Reaktion zwischen Ferrosulfat und ClO_2 ist eine rasch verlaufende (praktisch mo-

[1]) Oechslí, loc. cit. 811.

mentan), ist aber für die Bestimmung von ClO_2 allein nicht brauchbar, weil Chlorsäure während der Reaktion entsteht (s. § V).

Die Permanganatlösung wurde durch die Jodtitration mit der Thiosulfatlösung verglichen. Letztere wurde mit reinem Kaliumbichromat[1]) eingestellt.

8. Die andern angewendeten Titrationsmethoden sind folgende: verdünnte Säuren wurden mit Barytwasser, konzentrierte mit kohlensäurefreier Natronlauge, und Alkalien mit Salzsäure titriert (Indikator: Phenolphtaleïn); Kaliumtetroxalat diente zur Einstellung der Barytwasserlösung, mit welcher die andern Lösungen verglichen wurden.

Chlorion wurde in neutraler Lösung mit Silbernitrat titriert (Indikator: Kaliumchromat). Die $AgNO_3$-Lösung wurde gegen die Salzsäurelösung eingestellt. Ein Kontrollversuch mit reinem Chlornatrium zeigte, dass die Einstellung eine genaue war.

Ferner wurde mittels Kaliumtetroxalat die $KMnO_4$-Lösung und die Barytlösung miteinander verglichen.

Die verschiedenen Lösungen stimmten immer miteinander innerhalb weniger als 0·5 % überein.

9. Die Bestimmung der Konzentration der in einer Chlordioxydlösung vorhandenen Säuren (HCl und $HClO_3$) beruht auf der Tatsache, dass ClO_2 [und auch Chlor[2])] aus der Lösung durch einen Luftstrom leicht entfernt werden können. In der resultierenden farblosen Lösung, welche in einer sauren Jodkaliumlösung kein Jod in Freiheit setzte, wurde die $H^{\cdot}$-Ion-, Chlorion- und die Chlorsäurekonzentration bestimmt. Die öfters bestätigte Tatsache, dass die Säuretitration = der Summe der andern zwei Titrationen war, bewies, dass nur diese zwei Säuren vorhanden waren. Versuche mit derselben Lösung zeigten, dass die Ergebnisse der Titration reproduzierbar waren. Diese analytische Methode ist deshalb wichtig, weil sie die Reaktionen des ClO_2 (wie Zersetzung z. B.) zu verfolgen erlaubt; wegen der Flüchtigkeit des Stoffes würde das Vergleichen der Oxydationswerte zu verschiedenen Zeiten nur sehr ungenaue Resultate geben.

10. Als Belege dafür, dass die Differenz der „Ferrosulfat-“ und der „Jodtitration“, einer ClO_2-Lösung, gleich ist der in Lösung vorhandenen Chlorsäuremengen, die nach dem Entfernen des ClO_2 direkt bestimmt wurde (siehe oben), seien folgende Versuche angeführt:

---

[1]) Wagner, Zeitschr. f. anorg. Chemie **19**, 453 (1899).

[2]) Vgl. Jakowkin, loc. cit. 617.

Tabelle 2.

	Ferrosulfattitration ccm $^1/_{10}$-n. $KMnO_4$	Jodtitration ccm $^1/_{10}$-n. Thiosulfat	Differenz	Freie Chlorsäure ccm $^1/_{10}$-n. $KMnO_4$
2·62 ccm geben:	a. 15·95	15·45	0·50	0·46[1])
	b. 20·03	16·57	3·46	3·50
	c. 20·85	18·45	2·40	2·44
	d. 20·30	6.20	14·10	14·10

Ich hatte also drei voneinander unabhängige Wege, um die $HClO_3$-Menge festzustellen:

1. Die Differenz der „Ferrosulfat-" und „Jodtitration".

Nach Entfernen des ClO_2:

2. Direkte Titration mit Ferrosulfat.
3. Die Differenz der H'-Ion- und Cl'-Ionkonzentration.

Von diesen wurde die erste, weil ungenau, am wenigsten gebraucht. Nach Oechsli ist auch für Chloritlösungen die Differenz der Ferrosulfat- und Jodtitration der Chloratmenge gleich.

Analyse der Lösungen.

11. Alle Chlordioxydlösungen enthielten mehr oder weniger Chlorsäure und Salzsäure; beim Aufbewahren der Lösung nahm die Säurekonzentration beständig zu, aber im Dunkeln nur sehr langsam[2]). Folgende Tabelle zeigt die Anfangskonzentration der beiden Säuren. Die letzte Spalte der Tabelle („Überschüssiges HCl") enthält den Mehrgehalt an Salzsäure über diejenige Menge, welche nach der Gleichung $6\,ClO_2 + 3\,H_2O = 5\,HClO_3 + HCl$ der gefundenen Chlorsäuremenge entsprechen würde.

Tabelle 3.

	Methode der Darstellung	HCl	$HClO_3$	Überschüssige HCl
1.	$KClO_3$ + feuchte Oxalsäure	0·0012-molar	0·0005-molar	0·0011-molar
2.	„ „ „	0·0003- „	0·0002- „	0·0003- „
3.	„ „ „	0·0014- „	0·0007- „	0·0013- „
4.	„ „ „	0·0020- „	0·0036- „	0·0013- „
5.	„ „ „	0·0010- „	0·0002- „	0·0010- „
6.	Ohne Wasserzusatz (80%)	0·0080- „	0·0060- „	0·0068- „
7.	Reychlers Methode	0·0021- „	0·0020- „	0·0017- „
8.	„ „	0·0013- „	0·0019- „	0·0009- „

Es ist klar, dass die gewöhnliche kohlensäurehaltige Lösung nur sehr wenig Salzsäure und Chlorsäure enthält. Die verhältnismässig hohe

[1]) Die Titration a. wurde mit 20 ccm (b. und c. mit 10 ccm) ausgeführt, und für das Volumen 2·62 ccm umgerechnet.

[2]) Zeitschr. f. anorg. Chemie 48, 217 (1906).

Salzsäurekonzentration ist (wenigstens zum Teil) auf die im Wasser oder in der Oxalsäure spurenhaft vorhandenen organischen Verunreinigungen zurückzuführen. Da die Lösungen immer *HCl*-haltig waren, brauchte auf die Anwesenheit von *ClOH* nicht gerechnet werden, weil diese nach der Gleichung $HCl + HClO = Cl_2 + H_2O$ reagiert haben würde, so dass es lediglich auf eine Bestimmung des Chlors hinausläuft.

12. Der Chlorgehalt der ClO_2-Lösungen wurde nach drei Methoden bestimmt.

a. Am genauesten lässt er sich bestimmen durch Vergleichen der „Ferrosulfattitration", mit der in der resultierenden Lösung anwesenden Chlorionmenge[1]):

$$ClO_2 + 5\,Fe^{\cdot\cdot} + 4\,H^{\cdot} = Cl^{\cdot} + 5\,Fe^{\cdot\cdot\cdot} + 2\,H_2O$$
$$1/2\,Cl_2 + \quad Fe^{\cdot\cdot} \qquad\quad = Cl^{\cdot} + \quad Fe^{\cdot\cdot\cdot}.$$

Das Verhältnis Oxydationswert: $Cl^{\cdot}$-Ionmenge ist gleich 5 : 1 für ClO_2 und 1 : 1 Chlor. Der Chlorgehalt [Anzahl Verbindungsgewichte ($^1/_2 Cl_2$) auf 100 Mole ClO_2] lässt sich aus dem gefundenen Wert dieses Verhältnisses berechnen.

In den folgenden Versuchen wurde die Chlorionmenge gravimetrisch als $AgCl$ bestimmt. Eine Korrektion wurde für die „überschüssige Salzsäure" (siehe letzte Tabelle) angebracht. Die Analyse zweier verschiedener ClO_2-Lösungen ergab:

Tabelle 4.

	(a)	(b)
Oxydationswert entspr.	113·2	110·7 ccm. $^1/_{10}$-norm. $KMnO_4$
Chlorsilber gefunden	0·3262 g	0·3210 g
„Korrektion für HCl"-Überschuss	− 0·0009 g	− 0·0020 g
Chlorsilber für „ClO_2" berechnet	0·3249 g	0·3174 g
Differenz	+ 0·0004 g	+ 0·0016 g
Chlorgehalt auf 100 Mole ClO_2	0·1	0·5 Verbindungsgewichte Chlor ($^1/_2 Cl_2$)

Das Resultat, dass die kohlensäurehaltige Lösung so gut wie kein Cl_2 enthält, stimmt mit den von Calvert und Davies und Cohn auf einem unabhängigen Wege gefundenen Ergebnissen überein. Umgekehrt darf man schliessen, dass in der Reaktion mit Ferrosulfat (und deshalb auch in der Reaktion mit Jodion) keine störenden Nebenreaktionen, wie Sauerstoffbildung stattfinden.

b. Diese Methode von Calvert und Davies wurde angewandt, um den Chlorgehalt von drei, nach der Methode von Reychler herge-

[1]) Diese Methode ist praktisch dieselbe wie die von Oechsli gebrauchte, nur gibt sie in den hier angewendeten Formen wesentlich genauere Resultate.

stellten ClO_2-Lösungen zu bestimmen. Das Chlordioxyd (und die Chlorsäure) wurde mit schwefliger Säure zu Chlorion reduziert, und die Mengen der entstandenen SO_4'' und Cl' gravimetrisch bestimmt.

Tabelle 5.

Baryumsulfat	Chlorsilber	Chlor auf 100 ClO_2 (ber.)
1. 0·9486 g	0·2373 g	2·2 Verbindungsgewichte Chlor
2. 1·3600 g	0·3482 g	5·4 „ „
3. 1·3460 g	0·3444 g	5·2 „ „

Jede Bestimmung ist das Mittel aus zwei Versuchen. Der Fehler im Resultat ist weniger als 0·5 Teile Chlor ($^1/_2\,Cl_2$) auf 100 Mole ClO_2. Der Chlorgehalt nimmt mit der Zeit der Einwirkung von Schwefelsäure auf Kaliumchlorat zu. Diese Zeit war in 1. 4 Stunden, in 2. und 3. 12 Stunden (alle drei im Dunkeln).

Man sieht daraus, dass die nach Reychler hergestellten Lösungen mehr Cl_2 enthalten und aus Tabelle 3 auch mehr HCl und $HClO_3$ als die aus Oxalsäure hergestellten Lösungen.

c. Folgende Methode gibt eine direkte, und daher für sehr kleine Chlormengen geeignete Bestimmung des Chlorgehalts der Lösung. Sind aber beträchtliche Chlormengen vorhanden, dann ist sie nicht genau, wie später ausgeführt wird. Das Prinzip der Methode beruht darauf, dass man die Chlorionkonzentration der Lösung vor und nach der Reaktion des ClO_2 mit Alkali bestimmt. Vorher findet man nur das von Anfang an als Salzsäure vorhandene Cl'-Ion. Nachher hat sich, nach der Gleichung:

$$2\,Cl_2 + 2\,OH' = Cl' + ClO' + H_2O$$

neues Cl'-Ion gebildet, so dass man die Summe des ursprünglichen und des neugebildeten feststellt. Die Methode setzt voraus,

1. dass die Reaktion:

$$2\,ClO_2 + 2\,OH' = ClO_2' + ClO_3' + H_2O$$

kein Chlorion (etwa in einer Nebenreaktion) gibt;

2. dass $ClO_2' + ClO'$ während der Titration des Cl'-Ions nicht unter Bildung von Chlorion weiter reagieren.

Punkt 1 trifft in der Tat zu, wie später sich finden wird. Punkt 2 gilt nur für sehr verdünnte Hypochloritlösungen, und aus diesem Grunde versagt die Methode bei grossen Cl_2-Mengen[1]).

Die Vorzüglichkeit des Verfahrens für kleine Cl_2-Mengen erhellt daraus, dass die Differenz der gefundenen Cl'-Ionmengen vor und nach

[1]) Zur Ausführung der Titration musste erst vorsichtig mit H_2SO_4 neutralisiert werden; die Analysenwerte waren für geringe Hypochloritkonzentration gut, bei grössern variabel. Es wurde immer der niedrigste relativ konstante Wert genommen.

der Reaktion mit Alkali gleich der Hälfte des ursprünglichen Chlorgehalts ist; und im ungünstigsten Fall, in dem also ClO' zu Cl' reduziert worden ist, ist die Differenz gleich der ursprünglichen Cl_2-Menge, so dass man einen untern nnd einen obern Wert für den Chlorgehalt zu bestimmen vermag. Der Versuch hat nach dieser Methode ergeben, dass die kohlensäurehaltige ClO_2-Lösung weniger als 0·4 Verbindungsgewicht ($^1/_2\,Cl_2$) auf 100 ClO_2 enthielt. Dagegen fanden sich in $ClO_2(R)$-Lösungen mehr als 2 und weniger als 4 Verbindungsgewichte $^1/_2\,Cl_2$ auf 100 ClO_2, bzw. in andern Fällen zwischen 4 und 8, bzw. 5·5 und 11. Die andern schon beschriebenen Analysenmethoden führten zum gleichen Resultat.

Der kleine Chlorgehalt bei den kohlensäurehaltigen ClO_2-Lösungen beweist noch, dass die Reaktion:

$$2\,ClO_2 + 2\,OH' = ClO_2' + ClO_3' + H_2O$$

in verdünnten Lösungen praktisch ohne Cl'-Ionbildung stattfindet.

Die Angabe von Reychler, dass Nebenreaktionen auftreten, hat ihren Grund darin, dass in seinen Lösungen Cl_2 vorhanden war.

Es mag hier erwähnt werden, dass ich wegen der Lichtempfindlichkeit des ClO_2 alle die im folgenden beschriebenen Erscheinungen im Dunkeln verfolgt habe; dies gilt vor allem auch von den untersuchten Reaktionsgeschwindigkeiten.

IV. Molekularzustand des Chlordioxyds in wässeriger Lösung und Chlordioxydhydrat.

1. Der Molekularzustand des Chlordioxyds in wässeriger Lösung musste untersucht werden, da sonst die Resultate der kinetischen Untersuchungen nicht sicher zu beurteilen waren. Auch war es von grossem Interesse, festzustellen, wie weit die Lösungen hydrolysiert waren.

Es wurde sowohl der Verteilungskoeffizient zwischen Wasser und CCl_4, wie die Gefrierpunktserniedrigung der wässerigen Lösung bestimmt.

2. Der Verteilungskoeffizient:

$$\left(\frac{\text{Konzentration des Chlordioxyds in der } CCl_4\text{-Phase}}{\text{Konzentration des Chlordioxyds in der Wasserphase}}\right) = \mu$$

wurde für verschiedene Konzentrationen bei 0 und bei 25° gemessen. Die Resultate sind in folgenden Tabellen gegeben.

Die Messungen gestalten sich folgendermassen: Die verschiedenen Lösungen wurden in Flaschen oder in geschlossenen Röhren zuerst bei 0° geschüttelt, und die Konzentration des Dioxyds in den zwei Phasen

durch die Jodtitration bestimmt. Jede Messung wurde mehrmals wiederholt, so dass die Resultate bei 0°, mit Ausnahme der in den verdünntesten Lösungen, recht genaue sind. Dieselben Lösungen wurden auch zu den Messungen bei 25° verwandt. Diese Resultate sind nicht so genau, wie die bei 0°.

Der Einfluss von Zusätzen von Schwefelsäure, Kaliumchlorat und Kaliumchlorid auf μ wurde auch bestimmt.

Tabelle 6.

Verteilungskoeffizient $\mu = \frac{(ClO_3) \text{ in } CCl_4\text{-Phase}}{(ClO_3) \text{ in Wasserphase}}$.

Bei 0°.			Bei 25°.		
Konz. in der wässerigen Phase	Anzahl der Messungen	μ	(ClO_3) in der Wasserphase	Anzahl der Messungen	μ
0·164-molar	2	1·270	0·121-molar	1	1·69
0·123- „	2	1·270	0·102- „	1	1·66
0·122- „	3	1·268	0·103- „	2	1·67
0·060- „	2	1·224	0·057- „	1	1·65
0·046- „	2	1·210	0·035- „	1	1·66
0·033- „	2	1·210	0·029- „	1	1·63
0·010- „	2	1·180	0·0070- „	1	1·61
0·0060- „	2	1·174	0·0041- „	1	1·60
0·0040- „	2	1·15	0·0030- „	2	1·60
0·0016- „	1	1·17			

Einfluss einer Säure H_2SO_4 in 0·453-norm. Lös. (a)
0·111-norm. Lös. (b)

		Anzahl	μ	μ ber. für wäss. Lösung		Anzahl	μ	μ ber. für wäss. Lösung
(a)	0·197	2.	1·356	(1·28)	0·160	1.	1·75	(1·68)
(b)	0·0282	3.	1·226	(1·20)	0·021	2.	1.63	(1·63)

Einfluss des ClO_3'-Ions ($KClO_3$ in 0·070-molar. Lös.).

Bei 0° 0·029-molar 4 $\mu = 1·219$ (1·20)

Einfluss des Cl'-Ions (KCl in 0·1-molar. Lös.).

Bei 0° 0·029-molar 2 $\mu = 1·216$ (1·20)

Der Verteilungskoeffizient ändert sich sehr wenig; nur um ungefähr 10 % mit der Verdünnung, während die Konzentration in der wässerigen Phase um das Hundertfache verkleinert wird. Es ist deshalb anzunehmen, dass der Molekularzustand in den zwei Lösungen gleich ist, und dass die wässerige Lösung praktisch nicht dissociiert ist.

Verdünnte Schwefelsäure (0·1-norm.) und eine verdünnte ClO_3'-Ionlösung haben so wenig Einfluss auf μ, dass eine messbare Hydrolyse

in $HClO_2$ und $HClO_3$ kaum anzunehmen ist[1]). Es ist allerdings möglich, dass die Hydrolyse sehr langsam stattfindet. Da aber Lösungen verschiedenen Alters gebraucht wurden, und die Dauer der Versuche eine sehr verschiedene (von ein bis drei Tage) war, ist eine merkliche Hydrolyse, selbst eine langsam verlaufende, unwahrscheinlich.

Die Angabe von Oechsli, dass die Lösung schlecht leitet, stimmt mit diesem Resultat überein.

Es ist deshalb anzunehmen, dass die beiden Lösungen entweder nur Cl_2O_4 oder nur ClO_2 Moleküle enthalten.

3. Folgende Messungen der Gefrierpunktserniedrigung wurden durchgeführt, um zu entscheiden, ob die wässerige Lösung ClO_2- oder Cl_2O_4-Moleküle enthält. Die übliche Methode wurde benutzt, nur befand sich die Lösung in einem geschlossenen Gefäss, und es wurde elektromagnetisch gerührt[2]).

Zu den Vorversuchen wurden die mit CO_2 gesättigten Lösungen gebraucht. Die Gefrierpunktserniedrigung für eine bei 0° frisch gesättigte CO_2-Lösung wurde zu 0·100, 0·102, 0·094 und 0·122°[3]) gefunden. Eine Korrektion von 0·100° für CO_2 und eine weitere Korrektion für die durch direkte Messung gefundene Säure in der Lösung wurden angebracht. Die Chlordioxydkonzentration wurde nachträglich durch die Jodtitration bestimmt.

Tabelle 7.

Vorversuche.

Chlordioxyd-konzentration	Gemessene Erniedrigung	Korrektion	Erniedrigung korrigiert	ber. für ClO_2	ber. für Cl_2O_4
Alte Lösung 0·5975-norm.	0·327°	0·130	0·197	0·221	0·110
Frisch hergest. Lösung 0·5975-norm.	0·342°	0·117	0·225	0·221	0·110

Im ersten Versuch war die (alte) ClO_2-Lösung offenbar mit CO_2 nicht mehr gesättigt.

Zu den andern Versuchen wurden kohlensäurefreie Lösungen genommen, welche durch Auflösen von flüssigem Chlordioxyd in Wasser (bei 0°) hergestellt worden waren. Auf diese Weise ist es möglich,

[1]) Die Tatsache, dass KCl keinen Einfluss hat, spricht dafür, dass die Chlordioxydlösung nicht mit Chlor verunreinigt war.

[2]) Ostwald-Luther, Physiko-chemische Messungen 1902, 294.

[3]) Dieser hohe Wert wurde mit einer Walterschen Waschflasche erhalten, durch die das Gas einige Stunden lang geleitet worden war.

sehr konzentrierte Lösungen zu bereiten. Beim Zusatz der Flüssigkeit zum Wasser bildete sich immer Chlordioxydhydrat.

In einigen Versuchen wurde das Hydrat durch Filtrieren von der möglicherweise Chlor enthaltenden Lösung getrennt und in Wasser aufgelöst. Für die Herstellung kleiner Mengen von sehr reinen Lösungen ist diese Methode zu empfehlen, jedoch ist im allgemeinen [und besonders, wenn das Hydrat (oder die Flüssigkeit) frisch hergestellt wird] das Filtrieren nicht nötig.

Tabelle 8.

Chlordioxyd-konzentration	Erniedrigung gefunden	Korrektion Säure	Erniedrigung korrigiert	Berechnet für ClO_2
0·382-norm.	0·170	0·009	0·161	0·141
0·426- „	0·200	0·012	0·188	0·158
0·498- „	0·230	0·002	0·228	0·178
0·531- „	0·223	0·002	0·221	0·196
0·657- „	0·400	0·095	0·305	0·240
1·035- „	0·460	0·005	0·455	0·383
1·092- „	0·470	0·005	0·465	0·404
2·023- „	0·810	0·009	0·801	0·750
	Kryohydratischer Punkt:			
2·00-norm.	0·800	0·010	0·790	0·740

Es folgt hieraus, dass in wässeriger Lösung (und deshalb auch in einer CCl_4-Lösung) die Molekularformel ClO_2 und nicht Cl_2O_4 ist. Das Ergebnis, dass die gemessene Erniedrigung immer grösser ist als die berechnete, ist das übliche Resultat, wenn der gewöhnliche einfache Apparat angewendet wird.

4. In der Tabelle ist gleich der kryohydratische Punkt angegeben worden; er wurde in der Weise aufgefunden, dass mit ClO_2-Hydrat gesättigte Lösungen mit Eis gemischt wurden. Der Punkt fand sich bei $-0{\cdot}79^0$.

Die Versuche wurden etwas erweitert, indem noch andere Punkte auf der Löslichkeitskurve des Chlordioxydhydrats bestimmt wurden. Die Lösungen, mit dem Hydrat als Bodenkörper, wurden in kleinen Flaschen bei der gegebenen Temperatur geschüttelt. Die Konzentration der Lösung liess sich in der gewöhnlichen Weise bestimmen. Wegen der Flüchtigkeit des ClO_2, Schwankungen der Temperatur usw., ist eine grosse Genauigkeit nicht erreicht worden. Bei etwa 15^0 war der Gasdruck der Lösung eine Atmosphäre. Oberhalb dieser Temperatur konnte die Lösung in die Pipette nicht aufgesaugt werden, und die Lösung siedete in einem offenen Gefäss. Es wurde dann in gestöpselten (nicht zugeschmolzenen) Flaschen geschüttelt.

Die Beobachtung, dass bei höhern Temperaturen die Lösung immer trübe wurde, führte zu der Bestimmung eines Umwandlungspunktes bei 18·2° (Fehler $\pm$ 0·1°), wo die Hydratphase in flüssiges ClO_2 sich umwandelte, und umgekehrt. Bei 18·25° wurde die Lösung trübe, bei 18·1° (in Anwesenheit von Hydrat) wieder klar.

Auch auf der Löslichkeitskurve der mit Wasser gesättigten Flüssigkeit wurden drei Punkte festgelegt. Die bei 1 und bei 14° gemessenen Konzentrationen sind zu klein, da die Lösungen mit der Flüssigkeit nicht gesättigt waren. Diese Lösungen waren unterhalb 18·2° bezüglich des Hydrats übersättigt. Die Resultate sind in folgenden Tabellen und in der Figur gegeben.

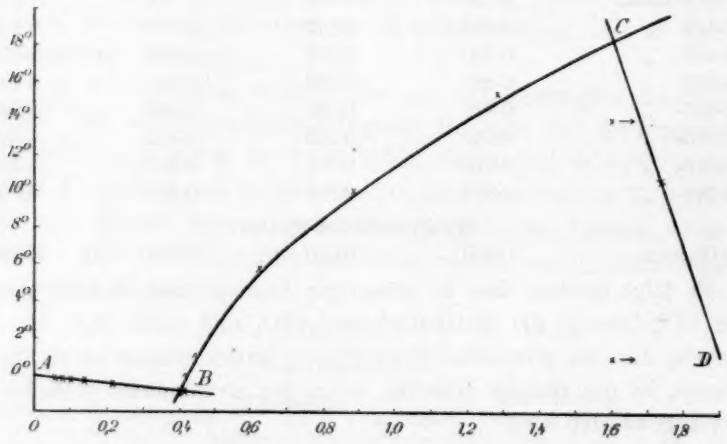


Tabelle 9.

a. Löslichkeitsbestimmungen des Chlordioxydhydrats.

Kurve *BC*.

	Temperatur	Konzentration
Kryohydratischer Punkt (*B*)	— 0·79°	0·400-molar
	0·0°	0·409- „
	1·0°	0·437- „
	5·7°	0·624- „
	10·0°	0·890- „
	15·3°	1·29- „
Umwandlungspunkt (*C*)	18·2°	1·6- „ (extrapoliert)

b. Löslichkeitsbestimmungen des flüssigen Chlordioxyds.

Kurve *DC*.

	1·0°	> 1·61-molar
	10·7°	1·73- „
	14·0°	> 1·60- „
Umwandlungspunkt (*C*)	18·2°	1·6- „ (extrapoliert)

Die Kurve BC ist nach unten konkav; deshalb ist die Anwesenheit von einem zweiten Hydrat in meinen Versuchen nicht anzunehmen. Einen wahren Schmelzpunkt hat das Hydrat nicht. Die Löslichkeit des flüssigen ClO_2 nimmt mit der Temperatur ab, die des Hydrats zu. Die Umwandlung des Hydrats in eine flüssige Phase und die Lage der Kurven erinnern uns sehr an die Hydrate von Chlor und Brom[1]). Die Analogie ist eine merkwürdige und wird später weiter besprochen werden.

5. Einige Messungen der Zusammensetzung des Hydrats wurden durchgeführt. Das Hydrat wurde auf einer kleinen Porzellanscheibe in einem Trichter gesammelt, mit Filtrierpapier sorgfältig und möglichst rasch getrocknet und in einen mit Wasser teilweise gefüllten und vorher gewogenen Glaskolben gebracht. Der Kolben wurde wieder gewogen, um das Gewicht des Hydrats zu gewinnen, und dann Wasser bis zur Marke aufgefüllt. Das Gewicht des Chlordioxyds konnte man aus der gemessenen Konzentration berechnen. Die Differenz dieser zwei Zahlen ergab den Wassergehalt des Hydrats.

Wegen der Unbeständigkeit des Hydrats war es unmöglich, dasselbe ganz trocken zu bekommen. Ich habe diesen Fehler so klein wie möglich gehalten, indem ich bei niedrigen Temperaturen (0—5°) arbeitete. Aber der Fehler ist immer vorhanden und kann gross sein. Zum Beispiel fand man für die Zusammensetzung des Chlorhydrats nach dieser Methode $Cl_2 . 10 H_2O$, während nach Roozeboom[1]) die richtige Formel $Cl_2 . 8 H_2O$ ist.

Noch eine andere Fehlerquelle ist vorhanden: Das Hydrat wurde durch Eingiessen von flüssigem ClO_2 in Wasser bei 0° hergestellt. Das flüssige ClO_2 verschwand aber nur langsam, obwohl die Lösung an flüssigem ClO_2 ungesättigt war. Es bildeten sich harzartige Hydratmassen, welche kleine Tropfen von flüssigem ClO_2 enthielten. Die letzten Spuren der Flüssigkeit konnte man aber bei einer höhern Temperatur lösen. Beim Abkühlen muss man zuerst die Lösung allein kühlen, sonst kondensieren sich ClO_2-Tropfen aus der Gasphase, und das Hydrat wäre wieder mit der Flüssigkeit verunreinigt. Die abweichenden Analysen von Brandau dürfen in dieser Weise erklärt werden und nicht durch die von ihm vorgeschlagene Annahme von zwei Hydraten.

Es folgt, dass der Gehalt an Wasser nicht 10 Mole auf 1 ClO_2 übersteigen kann. Wegen der Flüchtigkeit des ClO_2 ist es aber wahr-

[1]) Recueil 3, 73 (1884).

Tabelle 10.

Analyse des ClO_2-Hydrats.

Temp.	Gewichte Hydrat	Gewichte ClO_2	Wasser berechnet	Anzahl (H_2O) auf 1 ClO_2
12°	0·4690 g	0·1086 g	0·3604 g	12·5 Mole H_2O
12°	0·5260 g	0·1255 g	0·4005 g	11·9 „ „
5°	0·5696 g	0·1497 g	0·4199 g	10·5 „ „
5°	0·7893 g	0·2154 g	0·5739 g	9·96 „ „
0°	0·3335 g	0·0836 g	0·2499 g	11·2 „ „
0°	0·6871 g	0·1710 g	0·5161 g	11·3 „ „

scheinlich, dass der Gehalt viel niedriger ist, möglicherweise:

$$ClO_2 + 8\,H_2O (+ 1\,H_2O).$$

Auch hier kommt wieder die Ähnlichkeit mit dem Chlor zum Ausdruck, dessen Hydrat einen entsprechenden Wassergehalt besitzt und ähnliche Eigenschaften (Farbe usw.) zeigt.

6. Eine noch auffallendere Ähnlichkeit mit dem Chlor fand sich vor: ich beobachtete gelegentlich beim Zufügen von CCl_4 zu einer ClO_2-Lösung bei 0°, die wenig Hydrat enthielt, dass dieses sich nicht löste, sondern dass ein kristallinischer, weissgelber Stoff an den Seiten der Flasche (sowohl im Gasraum wie aus der Flüssigkeit) sich langsam ausschied. Ein Gemisch von 4 ccm CCl_4 und 15 ccm ClO_2-Lösung mit etwas ClO_2-Hydrat erstarrte fast vollständig zu einer losen Masse von nadelförmigen Kristallen. Es handelt sich offenbar um eine aus ClO_2, Wasser und CCl_4 bestehende Verbindung, wie sie ähnlich für Cl_2 schon bekannt ist[1]).

Dass in der Tat ein neuer Stoff vorliegt und nicht etwa ein kryohydratisches Gemisch von ClO_2-Hydrat und CCl_4 geht aus folgendem Versuch hervor: bei einem Versuch mit überschüssigem CCl_4 war die Konzentration in dieser 0·27 molar bei 0°, woraus sich die im Wasser zu 0·21 berechnet. Da die Löslichkeit des Kryohydrats bei 0° 0·41 molar ist, erhellt aus dem Versuch sowohl, dass kein Kryohydrat vorhanden war, und dass die Löslichkeit der neuen Verbindung geringer ist. Sie nimmt aber mit der Temperatur stark zu.

V. ClO_2 wird primär zur Chloritstufe reduziert.

1. Die Reaktion zwischen ClO_2 und Jodion.

Es ist in Abschnitt III gezeigt worden, dass die Reaktion zwischen ClO_2 und J' in Schwefelsäurelösung nach folgender Gleichung stattfindet:

$$ClO_2 + 5\,J' + 4\,H' = 5\,J + Cl' + 2\,H_2O.$$

[1]) Jakowkin, Diese Zeitschr. **29**, 624 (1899).

In neutraler[1]) Jodionlösung reagiert ClO_2 momentan mit J'-Ion unter Jodausscheidung. Diese Jodmenge beträgt fast genau ein Fünftel des gesamten (titrierten) Jods. Es findet eine wohldefinierte Reaktion statt, bei welcher Jodat und Jod nach folgender Gleichung gebildet werden:

$$3\,ClO_2 + 5J' = 2JO_3' + 3\,Cl' + 3J.$$

Diese Reaktion ist für kleine Jodionüberschüsse eine quantitative.

Hier haben wir einen Fall der „stöchiometrischen Gabelung" vor uns, der, wie in der Einleitung erwähnt wurde, Anlass geben kann, Zwischenstufen anzunehmen. Die Erscheinung selbst ist in Abhandlung IV genauer erörtert worden. Es stellt sich heraus, dass sich nicht bloss ein indirekter Beweis, sondern ein direkter für das Auftreten einer Zwischenreaktion geben liess: in bicarbonatkohlensaurer Lösung gelang es, die Reaktion:

$$ClO_2 + J' = ClO_2' + J$$

zu beobachten, und es wurden mehr als 80 % des ursprünglichen ClO_2 in ClO_2' umgesetzt. Wir haben also eine quantitative Isolation des Zwischenstoffes.

Chlorit reagiert aber, wie ich feststellen konnte, bei Gegenwart von wenig $H^{\cdot}$ nach der Gleichung:

$$3\,HClO_2 + 2J' = 2JO_3' + 3\,HCl.$$

Wir haben also die Bruttoreaktion:

$$3\,ClO_2 + 5J' = 2JO_3' + 3\,Cl' + 3J.$$

Der Vollständigkeit wegen muss doch erwähnt werden, dass vielleicht die zwei isolierten Reaktionen nicht den Mechanismus darstellen, dass also etwa kinetische Untersuchungen (mit Analogiegründen vereint) noch weitere Zwischenreaktionen erheischen. Es käme dann vor allem die Möglichkeit in Betracht, dass J' nicht direkt zu J oxydiert wird, sondern erst zu JO', dass also die wahre primäre Reaktion:

$$2\,ClO_2 + J' + H_2O = 2\,HClO_2 + JO'$$

ist. Die Folgereaktion wäre in Bicarbonatkohlensäurelösung:

$$JO' + J' + 2H^{\cdot} = J_2 + H_2O.$$

Die Summe beider ergibt:

$$ClO_2 + J' = ClO_2' + J.$$

Dass diese Überlegung nicht ganz in der Luft schwebt, ersieht man daraus, dass eine analoge Reaktion (die in § VI besprochen wird), nämlich die zwischen ClO_2 und Cl', nach kinetischen Versuchen trimolar ist und nach der Gleichung:

---

[1]) Die ClO_2-Lösung enthielt stets etwas Säure, die für das Eintreten der nachfolgenden Reaktion durchaus erforderlich ist.

$$2\,ClO_2 + Cl' + H_2O = 2\,HClO_2 + ClO'$$

verläuft.

Es mag hier noch betont werden, dass das Abfangen der Zwischenstufen in diesem und einigen folgenden Fällen dadurch ermöglicht wurde, dass ein Chlorit in einer Bicarbonatkohlensäurelösung beständig ist. Weitere Versuche hierüber finden sich an anderer Stelle[1]).

Anhang.

Wie schon erwähnt, lässt sich auf Grund dieser zwei Reaktionen eine Titrationsmethode ausarbeiten, um ClO_2 neben Cl_2 zu bestimmen. Die ausgeschiedene Jodmenge bei der „Jodtitration" ist für ClO_2 annähernd fünfmal so gross, als sie es bei der Jodtitration in neutraler Lösung ist; für Chlor sind die ausgeschiedenen Mengen gleich.

Die Schwierigkeit in der Anwendung der Methode beruht darin, dass alle meine ClO_2-Lösungen freie Säure enthielten.

Methode I. Diese Schwierigkeit wurde am besten beseitigt, indem die Gase analysiert wurden. Ein Stickstoff- (oder Luft-)Strom wurde zuerst durch die Lösung, dann mittels einer Glasrohrleitung in eine neutrale Jodkaliumlösung geleitet. Da durch den Luftstrom das ausgeschiedene J mitgenommen werden kann, war eine zweite, mit KJ gefüllte Flasche hinter der ersten geschaltet, die etwas Thiosulfat enthielt.

Man muss aber kleine Mengen der auf ihren Gehalt an ClO_2 und Cl_2 zu untersuchenden Lösungen nehmen und die Gase mittels des Luftstroms vollständig entfernen; sonst erhält man wegen der verschiedenen Flüchtigkeit der beiden Gase falsche Werte.

Für reines Chlordioxyd wurde das Verhältnis der zwei Jodtitrationen zu **4·8** gefunden.

Dies ist ein Mittelwert aus sechs Bestimmungen, welche zwischen 4·71 und 4·86 liegen.

Für reines Chlor wurde das Verhältnis zu 1·001 gefunden (zwei Messungen), d. h. praktisch = 1.

Für ein Gemisch von gleichen Mengen war das Verhältnis annähernd gleich 3 (zwei Messungen).

Die Berechnung der in dieser Weise ausgeführten Analyse geschah nach der Formel:

$$4\cdot8\ (ClO_2) + (Cl) = \text{Jodtitration}$$
$$(ClO_2) + (Cl) = \text{Jodtitration neutral};$$

hier ist die Konzentration des ClO_2 in Molen, die des Cl_2 in g-Atomgew. im Liter angegeben.

[1]) Zeitschr. f. anorg. Chemie **48**, 217 (1906).

Die Genauigkeit der Methode ist nicht weiter geprüft worden. Es ist aber klar, dass sie eine empfindliche Methode für den Nachweis kleiner ClO_2-Mengen neben Chlor ist, und dass sie eine rasche, wenn auch nur annähernde Bestimmung des Chlorgehalts einer ClO_2-Lösung ermöglicht, welche für die Zwecke dieser Arbeit genügt. Für den Nachweis kleiner Chlormengen neben Chlordioxyd kann dies Verfahren aber nicht gebraucht werden.

Methode II. In zwei Versuchen wurde statt dieses umständlichen Verfahrens einfach die Lösung zu einer verdünnten neutralen KJ-Lösung gegeben und unmittelbar danach Natriumbicarbonat zugesetzt, um die Reaktion zwischen Jodsäure und Jodion zu hemmen. Die Methode ist nicht zu empfehlen, da die Reaktion $HJO_3 + HJ$ sehr rasch verläuft. Statt der Verhältniszahl 4·8 musste wegen des so hervorgerufenen Fehlers eine kleinere (4·6—4·7) benutzt werden. Es musste notwendig die Bicarbonatlösung erst nach der Zugabe der $ClO_2 + Cl_2$-haltigen Flüssigkeit zugegeben werden, man durfte nicht etwa die letzte Lösung zu einer bicarbonathaltigen KJ-Lösung fügen; sonst wirkt Cl_2 auf J' unter JO_3'-Bildung ein (siehe Abhandlung I), während bei nachträglichem Zusatz des Bicarbonats das normal mit dem KJ reagierende Cl_2 schon vollständig zu Cl' reduziert worden ist.

2. Die Reaktion des ClO_2 mit OH' und mit Na_2O_2.

Zwei Reaktionen des Chlordioxyds, in denen Chlorit entsteht, waren schon bekannt: nämlich die Reaktion mit Hydroxylion:

$$2\,ClO_2 + 2\,OH' = ClO_2' + ClO_3' + H_2O$$

und die von Reychler entdeckte Reaktion mit Natriumsuperoxyd:

$$2\,ClO_2 + Na_2O_2 = 2\,NaClO_2 + O_2.$$

Die Aussicht, noch weitere Reaktionen mit primärer Chloritbildung zu finden, wurde hierdurch wesentlich erhöht.

3. Die Reaktion zwischen ClO_2 und Zink[1]).

Einige Zinkstücke wurden mit einer 0·127-molaren Chlordioxydlösung in ein Rohr eingeschmolzen und im Dunkeln bei Zimmertemperatur aufbewahrt. Die gelbe Farbe des Dioxyds verschwand in weniger als vierzehn Tagen, die Lösung wurde erst nach sechs Wochen analysiert. Die farblose Lösung war 0·0983-molar in bezug auf Chlorit, war neutral gegen Lackmuspapier und enthielt Chlorion. Bei Öffnen des Rohrs wurde kein Überdruck beobachtet.

---

[1]) Siehe Millon, loc. cit.

Fünf Monate später wurde das Rohr wieder geöffnet. Die Lösung war jetzt nur 0·007-molar in bezug auf Chlorit, während der ClO'_3-Gehalt derselbe wie in der ursprünglichen ClO_2-Lösung war (Chlorat = 0·005-molar).

Die Abnahme in der Chloritkonzentration bedeutet, dass Chlorit durch Zink reduziert wird; deshalb war die Chloritkonzentration nach vierzehn Tagen viel grösser wie nach sechs Wochen. Da erstere aber 77% des ursprünglichen Dioxyds entsprach, war anzunehmen, dass tatsächlich primär eine quantitative Reduktion zu Chlorit eintritt. Eine Zwischenreaktion des Hydroxylions ist ausgeschlossen, da die ClO_3'-Konzentration nicht zunimmt. Es ergibt sich augenscheinlich ferner aus diesen Versuchen, dass in einer neutralen Lösung die primäre Reaktion:

$$2\,ClO_2 + Zn = 2\,ClO_2' + Zn''$$

schneller verlaufen muss, als die Folgereaktion:

$$ClO_2' + 2\,Zn = Cl' + 2\,ZnO.$$

4. Die Reaktion zwischen ClO_2 und NO_2'.

Brandau hat angenommen, dass in dieser praktisch momentan verlaufenden Reaktion eine quantitative Reduktion zu Chlorion stattfindet:

$$2\,ClO_2 + H_2O + 5\,NO_2' = 2\,Cl' + 5\,NO_3' + 2\,H'.$$

Folgende Versuche zeigen aber, dass diese Annahme nicht richtig ist.

Kaliumnitrit lässt sich mit Kaliumpermanganat und ClO_2 (durch die Jodtitration) mit Thiosulfat bestimmen. Da, wie gesagt, die Reaktion praktisch momentan und vollständig verläuft, ist immer nur ein Überschuss des einen oder andern Stoffes zu analysieren.

5 ccm ClO_2-Lösung wurden zu einer Kaliumnitritlösung (im Überschuss) gegeben, und das überschüssige Nitrit bestimmt und mit dem aus obiger Gleichung berechneten verglichen. Die Differenz zwischen der berechneten und der gefundenen Nitritmenge ist gleich dem Fehler der Brandauschen Annahme.

Tabelle 11.

Menge Nitrit (ccm 0·1-n. $KMnO_4$)	Menge ClO_2 (ccm 0·1-n. Thiosulfat)	Gesamtvolumen	Überschüssiges Nitrit ber. ccm 0·1-n.	Überschüssiges Nitrit gef. Permanganat	Diff.
19·45	12·65	ungef. 30 ccm	6·8	8·05	1·23
				8·15	1·35
19·45	12·05	—	7·4	8·15	0·75
				8·37	0·97
19·45	12·45	25 ccm	7·0	8·27	1·27
		Mit 25 ccm $^2/_1$-norm. Schwefelsäure:			
19·45	12·45	40 ccm	7·0	10·2	3·2
				10·3	3·3

Es musste zu den 19·45 ccm $KMnO_4$ verbrauchenden Nitritmengen eine Menge von 25·6 ccm $^1/_{10}$-norm. Thiosulfat verbrauchendem ClO_2 zugesetzt werden, ehe die gelbe Farbe des ClO_2 zum Vorschein kam.

Man sieht daraus, dass mehr ClO_2 verbraucht wird, als obiger Reaktion entspricht, und dass die Differenz bei Anwesenheit von H_2SO_4 grösser wird. Es wird also nicht so viel Nitrit oxydiert, als wie die ClO_2-Menge bei Ausnutzung aller Oxydationseinheiten vermöchte, was man nur so erklären kann, dass das ClO_2 nicht glatt zu Cl' reduziert wird; da die resultierende Lösung nicht mit KJ unter J-Abscheidung reagiert, muss ausser Cl' eine Cl-Verbindung entstanden sein, die nicht mit KJ sich umsetzt. Es bleibt nur ClO_3' und ClO_4' übrig; letzteres tritt in keinem ähnlichen Fall auf, während ersteres häufig nachweisbar ist.

Die Entstehung einer höheren Oxydationsstufe bei der Reduktion des ClO_2 wird verständlich, wenn man die primäre Bildung einer labilen Zwischenstufe annimmt, die in eine höhere und eine tiefere zerfällt[1]). Als primäre Zwischenstufe durfte aus Analogiegründen ClO_2H angenommen werden, für die noch ein anderer Grund sprach. Sie ist nämlich zersetzlicher bei grösserer H'-Konzentration als bei geringerer, und die Abweichung von dem erwarteten Verhalten des ClO_2 war, wie oben erwähnt, in schwefelsaurer Lösung grösser.

In der Tat gelang es, Chlorit als Zwischenstufe zu isolieren. Zu 10 ccm einer KNO_2-Lösung (= 19·45 $^1/_{10}$-norm. $KMnO_4$), die zu einer mit CO_2 gesättigten Bicarbonatlösung gegeben worden war, musste

in einem Falle 32 ccm
in einem andern „ 34 „

einer ClO_2-Lösung (5 ccm = 11·98 ccm $^1/_{10}$-norm. Thiosulfat) zugefügt werden, bis die gelbe Farbe des ClO_2 sichtbar wurde, während 8·1 ccm auf Grund der Brandauschen Gleichung berechnet worden waren. Beim Ansäuern der resultierenden Lösung trat die gelbe Farbe ClO_2 wieder auf, und aus KJ-Lösung wurde von ihr so viel J ausgeschieden, wie einem Oxydationswert von 73·3% (im andern Falle 79·5%) chloriger Säure entsprach. Man darf wohl von einer quantitativen Isolation der chlorigen Säure reden, denn die weitere Reaktion derselben mit Nitrit darf sicher für die etwa 20% betragende Abweichung vom Sollwert haftbar gemacht werden.

[1]) Wie unten gezeigt werden wird, findet die Reaktion:

$$2ClO_2 + 2OH' = ClO_2' + ClO_3' + H_2O$$

in einer Bicarbonatlösung so langsam statt, dass sie nicht in Betracht kommt.

Diese Isolation gelang nur auf Grund der Kenntnis des Verhaltens der chlorigen Säure gegen Nitrit. Es stellte sich heraus, dass in alkalischer, ja auch in Bicarbonatkohlensäurelösung die Reaktion zwischen beiden gar nicht oder nur sehr langsam erfolgt, während sie in saurer rasch vor sich geht. Vielleicht ist es nicht ohne Interesse, anzugeben, wie das Vorhandensein von Nitrit neben Chlorit nachgewiesen wurde: Setzt man zu einer beide enthaltenden alkalischen Lösung zuerst KJ und dann Säure zu, so beobachtet man eine J_2-Ausscheidung und nach dem Titrieren mit Thiosulfat die bekannte, durch das Nitrit hervorgerufene Nachbläuung[1]); es zeigte sich, dass diese auftrat, selbst bei einem grossen Überschuss von Chlorit, sowohl in alkalischer wie in bicarbonatkohlensaurer Lösung: ein Zeichen, dass beide miteinander beständig sind, und dass ferner die Reaktion zwischen chloriger Säure und KJ in saurer Lösung rascher verläuft, als die zwischen chloriger Säure und Nitrit.

Diese letztere verläuft rasch und vollständig, was daraus zu ersehen war, dass die Nachbläuung nur bei Nitritüberschuss beobachtet war.

Es zeigte sich ferner, bei dieser Oxydation des Nitrits durch chlorige Säure, die gleiche Abweichung, wie bei der durch ClO_2, d. h. es wurde mehr verbraucht, als man nach der Gleichung $ClO_2H + 2NO_2' = 2NO_3' + HCl$ berechnet (siehe folgende Tabelle).

Tabelle 12.

Chloritmenge ($^1/_{10}$-norm. Thiosulfat)	Nitritmenge ($^1/_{10}$-norm. $KMnO_4$)	Volumen	Überschuss an chloriger Säure ber.	beob.	Differenz
42·2 ccm	19·45 ccm	35	22·75	13·7	9·05
42·2	19·45	35	22·75	13·4	9·35

Dies weist mit Entschiedenheit darauf hin, dass Chlorit die Zwischenstufe ist, die an der beobachteten Bildung von Chlorat die Schuld trägt.

Wir gelangen also zu folgendem Reaktionsverlauf:

(Primäre Reaktion) $2ClO_2 + H_2O + NO_2' = NO_3' + 2HClO_2$

(Folgereaktion) $2(HClO_2 + 2NO_2' = 2NO_3' + Cl' + H')$.

Als Nebenreaktion entsteht aus dem $HClO_2$ (vielleicht durch Selbstzersetzung) Chlorsäure.

5. Die Reaktion mit Ferrosulfat bei Zimmertemperatur.

Die Möglichkeit, die Chloritstufe in obigen Versuchen abzufangen, wurde durch die Tatsache gegeben, dass unter gewissen Umständen die

[1]) Diese beruht bekanntlich auf dem katalytischen Einfluss der Stickstoffsauerstoffverbindungen auf die Reaktion zwischen J' und Sauerstoff.

Folgereaktionen mit Chlorit langsamer verlaufen, als die primäre Reaktion des ClO_2. Bei der Reaktion mit Ferrosulfat ist aber diese Möglichkeit nicht vorhanden, da Chlorit durch Ferrosulfat und Alkali sofort reduziert wird: Eine Chloritlösung wird beim Zusatz von $FeSO_4$, durch das Entstehen von Ferrihydroxyd augenblicklich rot. Die Reaktion mit ClO_2 in saurer Lösung ist aber der NO_2'-Reaktion so ähnlich, dass auch hier eine primäre $HClO_2$-Bildung sehr wahrscheinlich ist, wie folgende Resultate zeigen.

Die Reaktion zwischen ClO_2 und $FeSO_4$ in wässeriger Lösung ist praktisch momentan, und ClO_2 wird zu Cl' reduziert. Garzarolli Thurnlackh hat angenommen, dass diese Reduktion quantitativ nach der Gleichung:

$$ClO_2 + 5\,Fe^{\cdot\cdot} + 4\,H^{\cdot} = Cl' + 5\,Fe^{\cdot\cdot\cdot} + 2\,H_2O$$

verläuft.

Aus folgenden Versuchen geht hervor, dass gerade wie bei der Nitritreaktion mehr ClO_2 verbraucht wird, als es seinem Oxydationswert bei vollständiger Reduktion zu Cl' entspricht. Diese Versuche wurden folgendermassen ausgeführt: bekannte Mengen einer Ferrosulfatlösung, die 0·1-norm. bezüglich H_2SO_4 war, wurden mit verschiedenen Wasser- und H_2SO_4-Mengen gemischt und zu ihnen 2·62 ccm ClO_2-Lösung gegeben. Der $FeSO_4$-Überschuss wurde mit $KMnO_4$ titriert; es zeigt sich, wie die nachfolgende Tabelle erkennen lässt, dass stets zu wenig $FeSO_4$ verbraucht wurde, selbst dann, wenn die Lösung nach der Reaktion alkalisch war, die Oxydation durch den Luftsauerstoff also nicht zu vernachlässigen war.

Tabelle 13.

$FeSO_4$-Menge ccm $^1/_{10}$-n. $KMnO_4$	ClO_2-Menge ccm $^1/_{10}$-n. Thiosulfat	Zusatz von H_2SO_4	Gesamtvolumen	Überschuss an $FeSO_4$ ber.	gef.	Diff.
23·0	16·1	0	15 ccm	6·9	7·95	1·05
23·0	16·1	0	115 „	6·9	8·75	1·85
23·0	16·1	1 ccm $^2/_1$-n.	115 „	6·9	8·55	1·65
23·0	16·1	1 „ „	415 „	6·9	9·25	2·35
23·0	16·1	10 „ „	25 „	6·9	10·1	3·2
23·0	16·1	25 „ „	115 „	6·9	10·45	3·35
23·5	15·9	0	15 „	7·6	8·6	1·0
23·5	15·9	0	65 „	7·6	8·9	1·3
23·5	15·9	0	265 „	7·6	9·5	1·9

Auch hier nimmt die Differenz mit zunehmender Säurekonzentration zu. Dies alles spricht wieder dafür, dass eine Zwischenstufe auftritt, die in eine höhere und tiefere Oxydationsstufe zerfällt. Konnte auch

die wahrscheinlichste Zwischenstufe, die chlorige Säure, nicht isoliert werden, so gelang es, das höhere Oxydationsprodukt zu erhalten, das die Abweichung veranlasst.

Es erwies sich als Chlorsäure: denn 1. wurde beim Erhitzen auf 100° die richtige $FeSO_4$-Menge verbraucht, weil ja dann ClO_3H rasch reduziert wird (diese Reaktion ist als analytische Methode verwandt worden); 2. wurde auch in der Kälte immer weiter $FeSO_4$ oxydiert mit einer Geschwindigkeit, die der Reaktion zwischen $FeSO_4$ und ClO_3H entspricht.

6. Es wurde noch eine Reaktion gefunden, in der eine stufenweise Reduktion zu Chlorion anzunehmen ist, nämlich

die Reaktion zwischen ClO_2 und Natriumarsenit.

Setzt man ClO_2 zu einer verdünnten Arsenitlösung, so verschwindet die Farbe nach einigen Stunden, und die Lösung enthält Chlorion. Folgende Versuche zeigen aber, dass die Reaktion:

$$2\,ClO_2 + H_2O + 5\,H_3AsO_3 = 5\,H_3AsO_4 + 2\,HCl$$

nicht quantitativ stattfindet.

In jedem Versuch wurde eine bekannte Menge Chlordioxyd zu einer 0·1-norm., nach der Methode von Treadwell[1]) hergestellte Natriumarsenitlösung gegeben. Die Lösung enthielt Natriumbicarbonat, reagierte aber gegen Phenolphtalein sauer. Der Überschuss an Arsenit wurde berechnet, und als nach einem Tage die ClO_2-Farbe verschwunden war, durch Titration einer Portion mit Jodlösung bestimmt.

Tabelle 14.

Natriumarsenitmenge ccm $^1/_{10}$-n. Jod	Menge ClO_2 ccm $^1/_{10}$-n. Thiosulfat	Volumen ccm	Überschuss an Arsenit ber. ccm $^1/_{10}$-n. Jodlösung	gef.	Diff.
a. 30	24·4	50	+ 5·6	+ 19·7	14·1
b. 55·0	48·0	95	+ 7·0	+ 37·0	30·0
c. 51·0	50·8	61	+ 0·2	+ 29·3	29·1
d. 20·0	25·4	25	− 5·4	+ 9·7	14·1
e. 15·0	25·4	20	− 40·4	+ 5·0	15·4

Es wurde, wie man sieht, immer zu wenig Arsenit verbraucht. Es hat also den Anschein, als ob ClO_2 und Arsenit nicht nach dem obigen Schema reagieren, sondern dass analog der Nitrit- und $FeSO_4$-Reaktionen mehr ClO_2 verbraucht wird, als der Gleichung entspricht, also eine Zwischenstufe auftritt.

[1]) Quantitative Analyse 1903, 451.

Dass hier wieder Chlorit vermutet wurde, ergibt sich aus den vorangehenden Erfahrungen von selbst. In der Tat gelang es, in Versuch a., c. und d. Chlorit nachzuweisen, allerdings nach einer nicht ganz durchsichtigen Methode. Als nach dem Verschwinden des ClO_2 etwas von der Lösung auf mit *KJ*-Lösung befeuchtetes Filtrierpapier gebracht und angesäuert wurde, trat *J*-Abscheidung ein. Da diese weder bei Lösungen von Arseniat und Schwefelsäure, Chlorat und arseniger Säure, Chlorat, Arseniat, Chlorid und Schwefelsäure beobachtet werden konnte, wohl aber stets mit verdünnten Chloritlösungen bei Gegenwart von überschüssiger arseniger Säure, so durfte wohl angenommen werden, dass in der Tat chlorige Säure auftritt. Es muss allerdings bemerkt werden, dass beim Ansäuern einer rein wässerigen Lösung von Chlorit, Arsenit und Jodkalium keine Jodabscheidung eintrat, offenbar weil das gebildete Trijodion von dem Überschuss an arseniger Säure verbraucht wird. Dass auf dem Papier die Jodabscheidung sich doch bemerkbar macht, hat wahrscheinlich seinen Grund darin, dass das abgeschiedene Jod rascher an der Oberfläche der Zellulosefasern adsorbiert wird und dort mit der Stärke die Bläuung verursacht, als es mit der arsenigen Säure zu reagieren vermag.

Aber noch ein weiterer wichtiger „Indizionsbeweis" für die Zwischenbildung der chlorigen Säure liess sich führen, wie er analog für die Nitrit- und Ferrosulfatreaktion geführt worden ist. Bei der Reaktion zwischen chloriger Säure und arseniger Säure in mit CO_2 gesättigter Bicarbonatlösung:

$$HClO_2 + 2\,H_3AsO_3 = 2\,H_3AsO_4 + HCl$$

wurde ebenfalls nicht der volle Oxydationswert der chlorigen Säure ausgenutzt, indem ein Teil derselben zu Chlorat oxydiert wurde.

In einem Gemisch von chloriger und arseniger Säure, in der zuerst ein Überschuss von 3 ccm arseniger Säure war, zeigte sich nach einem Tage, dass das Chlorit praktisch verschwunden war, während von den ursprünglichen 40 ccm der arsenigen Säure nur 25 verbraucht worden waren. Der Überschuss betrug also 15 ccm, die Differenz zwischen dem beobachteten Wert und dem Sollwert nur 12 ccm, während sie bei der Reaktion zwischen ClO_2 und arseniger Säure von derselben Grössenordnung war. Die Abweichung ist also sicher die gleiche, und es liegt auf der Hand, zu vermuten, dass auch im letzten Falle die Zwischenbildung von Chlorit und eine Zersetzung zu Chlorat die Ursache ist.

7. Es ist also gelungen, eine Reihe von Reaktionen des ClO_2 aufzufinden, bei denen entweder:

1. Chlorit durch geeignete Mittel als Zwischenstufe quantitativ isoliert werden konnte; zunächst bei der Reduktion durch Jodion, Nitrit und Zink, oder

2. aus gewichtigen Analogiegründen und durch indirekte Beweise auf das Auftreten des Chlorits geschlossen werden musste, so bei der Reduktion durch Ferrosulfat und arseniger Säure.

Alles in allem darf also die primäre Reduktion des ClO_2 zu der Chloritstufe in vielen Fällen als sicher festgestellt angesehen werden, und es lässt sich erwarten, dass sie auch in andern Reaktionen auftreten wird.

Ein weiterer Fall wird im folgenden Abschnitt behandelt, wo es kinetische Versuche sind, die zur Annahme des Chlorits als Zwischenstufe drängen.

VI. Die Zersetzung von Chlordioxydlösungen bei Anwesenheit von Chlorion.

Gelegentlich einer Untersuchung über die Haltbarkeit von Chlordioxydlösungen unter verschiedenen Bedingungen[1]) wurde gefunden, dass in Chlorionlösungen folgende Reaktion[2]) stattfindet:

$$6\,ClO_2 + 3\,H_2O = 5\,HClO_3 + HCl.$$

Versuch bei 0°. Eine Lösung von Chlordioxyd (0·161-molar) in 0·0525-norm. Salzsäure wurde in zugeschmolzenen Röhren im Dunkeln bei 0° fünf Wochen lang aufbewahrt. Rohr IV enthielt etwas Chlorkalium und Rohr III etwas konzentrierte Salzsäure, deren Konzentration nachher bestimmt wurde. Die Analysen wurden nach den in § III beschriebenen Methoden ausgeführt. Die Resultate sind in folgender Tabelle gegeben. (Die Zahlen sind die Konzentrationen der in der ersten Spalte gegebenen Stoffe.) Die experimentellen und berechneten Resultate sind voneinander getrennt. Am Schluss ist das Verhältnis zwischen gebildeter Chlorsäure und gebildeter Salzsäure gegeben, welches nach obiger Gleichung 5 sein soll.

Es folgt aus diesen Versuchen, dass die oben beschriebene Reaktion wirklich stattfindet und durch Salzsäure, vor allem aber durch Chlorion stark beschleunigt wird. Die drei unabhängigen Methoden für die Bestimmung der Chlorsäure geben gut übereinstimmende Resultate und zeigen die Genauigkeit der Messungen. In spätern Versuchen wurde

[1]) Weiteres findet sich Zeitschr. f. anorg. Chemie loc. cit.

[2]) Platiniertes Platin bewirkt dieselbe Zersetzung (siehe Zeitschrift f. anorg. Chemie loc. cit.).

Tabelle 15.

Experimentelle Untersuchungen.

Zeit (Tage)	Am Anfang (in I u. II) 0	Rohr I 35	Rohr II 36	Rohr III + *HCl* 35	Rohr IV + *NaCl* 36
$ClO_2 + ClO_3'$ ($FeSO_4$-Titration)	—	0·795	0·770	0·764	0·774-norm.
ClO_2 (Jodtitration)	0·807	0·704	0·687	0·632	0·237- „
Nach Entfernen des Gases:					
$HCl + HClO_3$ (Säuretitration)	0·0526	0·0714	0·0700	0·1078	0·1603-mol.
HCl ($AgNO_3$-Titration)	0·0526	0·0558	0·0554	0·0855	0·9150- „
$HClO_3$ ($^1/_6 FeSO_4$-Titration)	0·00004	0·0155	0·0144	0·0221	0·090- „
Berechnungen.					
Chlorsäure gebildet = $^1/_6$ ($FeSO_4$ — Jodtitration)		0·0152	0·0140	0·0220	0·0895-mol.
oder = (Säure — $AgNO_3$-Titrat.)		0·0156	0·0146	0·0223	— „
Salzsäure gebildet		0·0032	0·0028	—	0·0177- „
% ClO_2 zersetzt		11·8	11·5	17·4	69·4 %
Verhältnis $\frac{HClO_3}{HCl}$		4·87	5·21	—	5·08

Anfängliche *HCl*-Konzentration in Röhre III ber. = 0·081-molar in IV 0·0526-molar
„ *NaCl*- „ „ „ IV „ = 0·845- „

die $FeSO_4$-Titration für ($ClO_2 + ClO_3'$) nicht gebraucht, da sie umständlicher und weniger genau ist als die andern Methoden.

Versuche bei 60°. Für diese Versuche diente eine etwa 0·15-molare ClO_2-Lösung, welche etwa $^1/_1$-norm. in bezug auf Chlornatrium war. Die vier Röhren wurden nach den in der Tabelle gegebenen Zeiten aus dem Thermostat genommen, auf Zimmertemperatur abgekühlt und analysiert. Röhre I und II gaben die Anfangskonzentrationen.

Tabelle 16.

Experimentelle Resultate.

Zeit	Rohr I 0 Min.	Rohr II 10 Min.	Rohr III $4^3/_4$ Stdn.	Rohr IV $21^1/_2$ Stdn.
ClO_2-Konz. (Jodtitration)	0·1536	0·1469	0·058	0·0165-molar
NaCl- „ ($AgNO_3$-Titration)	—	0·941	—	— „
Nach Entfernen des Gases:				
Säurekonzentration	0·00474	0·01146	0·10069	0·1438-molar
Chlorsäurekonzentration	0·00312	0·00863	0·0830	0·1187- „
Berechnungen.				
Verhältnis $\frac{HClO_3}{HCl}$	Rohr I als Anfangspunkt		4·98	4·91
„ „	„ II „	„	5·01	4·93
Anfangskonz. des ClO_2 ber.	(0·154)	0·158	0 159	0·160-molar
% ClO_2 zersetzt	0	4·2	60·3	87·0 %

Die Reaktion findet auch bei 60° statt, und obige Gleichung gilt hier bis zu einer Zersetzung von 81%.

Es ist interessant, zu sehen, dass, wegen der Flüchtigkeit des Chlordioxyds, die Anfangskonzentration in den verschiedenen Röhren nicht ganz konstant ist. Die Messung der Säuren oder des Chlorats, nach Entfernen des Gases, gibt aber ein genaues Mass für das Fortschreiten der Reaktion und wurde auch in den folgenden kinetischen Untersuchungen gebraucht.

Diese Reaktion gibt uns die Möglichkeit, die oben erwähnten Hypothesen über die primären Vorgänge bei den Reaktionen von Chlordioxyd und Chlorion zu prüfen. Wird im gemessenen Vorgang Chlorion zu Hypochlorit oxydiert und ClO_2 zu Chlorit, resp. chloriger Säure, reduziert nach der Gleichung $2\,ClO_2 + H_2O + Cl' = 2\,ClO_2H + ClO'$, dann ist zu erwarten, dass die Reaktion monomolekular bezüglich des Cl' und bimolekular bezüglich des ClO_2 verläuft[1]). In der Tat ist diese Beziehung gefunden worden; daraus darf geschlossen werden, dass in diesem Fall die gemessene Reaktion mit der primären identisch ist.

Die kinetischen Versuche wurden in der Weise angestellt, dass bekannte Mengen der gewünschten Stoffe in einer ClO_2-Lösung aufgelöst, die erhaltenen Gemische in 40—50 ccm fassende Glasröhren hinübergehebert und diese (ungefähr zu $^2/_3$ angefüllt) möglichst rasch zugeschmolzen wurden. Die Röhren kamen alle zu gleicher Zeit in einen grossen Thermostaten (60°), der sich im Dunkelzimmer befand. Nach 15 Min. wurde das erste Rohr herausgenommen und rasch auf Zimmertemperatur abgekühlt. Diese Zeit war $t = 0$, und die gefundene Konzentration wurde als Anfangskonzentration eingeführt.

Ausser der Abhängigkeit von der ClO_2- und Cl'-Konzentration wurde noch der Einfluss der Reaktionsprodukte: H' und ClO_3' untersucht.

Die Resultate der Versuche finden sich in den Tabellen 17 – 24. An der Spitze jeder Tabelle steht die Anfangskonzentration der benutzten Stoffe; da die Ionenkonzentration für Cl' und H' sich nicht genau berechnen lassen, ist der auf Schätzung beruhende Wert ebenfalls über der Tabelle angegeben. Da die Anfangskonzentration des ClO_2 in den verschiedenen Röhren nicht gleich war, ist die Anfangsmenge des $ClO_2(A)$ aus der Summe der ClO_2-Konzentration $(A - x)$ und der gebildeten Säure x berechnet worden.

---

[1]) Über den Einfluss des H' lässt sich noch nichts aussagen, da dessen Verhalten äusserst mannigfaltig und verwickelt ist.

Die kinetische Gleichung, die zur Berechnung benutzt wurde, war:

$$-\frac{d(ClO_2)}{dt} = \frac{d(\text{Säure})}{dt} = K(ClO_2)^2(Cl')$$

oder:

$$+\frac{dx}{dt} = {}_2k(A-x)^2, \quad \text{wo } {}_2k = K(Cl'),$$

$A-x$ die ClO_2-Konzentration (Mol pro Liter) zur Zeit t,
x die Konzentration der gebildeten Säure und
t die Zeit in Minuten von $t = 0$.

Die beobachteten und berechneten Werte stehen in den Tabellen nebeneinander.

Einfluss des Chlordioxyds und des Chlorions.

Tabelle 17.

ClO_2 = 0·0805-molar
NaCl zugesetzt. *NaCl* = 0·527- „ $Cl'_{ber.}$ = 0·389-molar.
Säure = 0·00603-

Zeit	ClO_2-Konzentr.	Säure-konzentr.	Chlorid-konzentr.				
t	$A-x$	$x+0·00603$		x	A	${}_2k.10^2$	$K.10^3$
0	0·0805	0·00603	0·527	0	0·0805	—	—
45	0·0715	0·01104	0·520	0·00502	0·0764	2·04	5·23
120	0·0683	0·01909	—	0·01306	0·0814	1·95	5·00
240	0·0584	0·02847	0·533	0·02244	0·0808	1·98	5·06
390	0·0496	0·03718	—	0·03115	0·0808	1·99	5·06
1320	0·0248	0·06298	0·538	0·05695	0·0817	2·13	5·36
1500	0·0227	0·06532	—	0·05929	0·0820	2·17	5·46

K = **0·051** ungefähr 11% niedriger als K in Tabelle 18.

Tabelle 18.

ClO_2 = 0·1469-molar
NaCl zugesetzt. *NaCl* = 0·941- „ $Cl'_{ber.}$ = 0·65-molar.
Säure = 0·01146- „

Zeit	ClO_2-Konzentr.	Säure-konzentr.	Chlorid-konzentr.				
t	$A-x$	$x+0·01146$		x	A	${}_2k.10^2$	$K.10^3$
0	0·1469	0·01146	0·941	0	0·1469	—	—
60	0·1088	0·04650	0·948	0·03504	0·1438	3·73	5·72
285	0·0580	0·10069	0·956	0·0892	0·1472	3·67	5·57
390	0·0460	0·11338	—	0·1019	0·1479	3·84	5·81
1290	0·0165	0·14384	0·956	0·1324	0·1488	4·18	6·30

K = **0·057.**

Aus diesen beiden Tabellen, in denen die Konzentration des Cl'-Ions verändert wurde, geht hervor, dass die Reaktion in erster Annäherung dieser Konzentration proportional ist, da das Verhältnis der Cl'-

Konzentrationen 1·70 praktisch gleich dem der Konstanten ${}_2k.10^2$ 1·88 ist. Die Konstanz der ${}_2k$ beweist die quadratische Abhängigkeit von der ClO_2-Konzentration; die K-Werte sind unter Voraussetzung der Proportionalität zur Cl'-Konzentration berechnet.

Tabelle 19.

$NaCl$ zugesetzt. ClO_2 = 0·154-molar; $NaCl$ = 0·937- „; Säure = 0·0181- „; Cl' = 0·647-molar.

Zeit	ClO_2-Konzentr.	Säure-konzentr.	Chlorid-konzentr.				
t	$A-x$	$x+0{\cdot}0181$		x	A	${}_2k.10^3$	$K.10^3$
0	0·1542	0·0181	0·937	0	0·154	—	—
45	0·1252	0·0482	—	0·0301	0·155	3·44	5·30
150	0·0821	0·0921	—	0·0740	0·156	3·85	5·88
330	0·0511	0·1240	0·966	0·1059	0·157	4·00	6·06

$K = 0{\cdot}056$.

Tabelle 19 ist ein Parallelversuch zu Tabelle 18 und bestätigt ihn gut.

Einfluss des ClO'_3-Ions.

Tabelle 20.

$NaCl$ und $NaClO_3$ zugesetzt. ClO_2 = 0·154-molar; $NaCl$ = 0·937- „; Säure = 0·0133- „; $NaClO_3$ = 0·330- „; Cl' = 0·647-molar.

Zeit	ClO_2-Konzentr.	Säure-konzentr.	Chlorid-konzentr.				
t	$A-x$	$x+0{\cdot}0133$		x	A	${}_2k.10^2$	$K.10^2$
0	0·1537	0·01330	0·937	0	0·1537	—	—
45	0·1202	0·04398	—	0·0307	0·1507	3·77	5·80
120	0·0882	0·07584	—	0·0625	0·1507	3·92	6·00
255	0·0618	0·1053	—	0·0920	0·1538	3·81	5·80
360	0·0469	0·1202	—	0·1069	0·1538	4·11	6·23
1320	0·0156	0·1528	—	0·1395	0·1551	4·38	6·61
1320	0·0157	0·1522	0·960	0·1389	0·1545	4·34	6·56

$K = 0{\cdot}057$.

Chlorat hat also keinen Einfluss, da diese Konstante der in Tabellen 18 und 19 gefundenen gleich ist.

Einfluss des H'-Ions.

Tabelle 21.

HCl zugesetzt. ClO_2 = 0·126-molar; HCl = 0·678- „; $HClO_3$ = 0·0098- „; H' = 0·57 -molar.; Cl' = 0·566- „

Zeit	ClO_2-Konzentr.	Chlorat-konzentr.	Chlorid-konzentr.	Säure-konzentr.				
t	$A-x$	$^5/_6(x+0{\cdot}00117)$			x	A	$_2k.10^2$	$K.10^2$
0	0·1260	0·00977	—	—	0	0·126	—	—
30	0·1005	0·0277	—	—	0·0205	0·121	5·62	9·67
87	0·0766	0·0499	0·687	—	0·0482	0·125	5·80	10·12
135	0·0644	0·0628	—	—	0·0636	0·128	5·71	9·70
271	0·0435	0·0799	—	—	0·0842	0·128	5·59	9·24
405	0·0321	0·0909	0·694	—	0·0974	0·129	5·78	9·97
1380	0·0120	0·1120	—	0·798	0·1227	0·135	5·50	9·36

$K = \mathbf{0{\cdot}097}$.

Tabelle 22.

ClO_2 = 0·101 -molar
HCl zugesetzt. HCl = 0·2975- „ (H' = 0·27 -molar)
$HClO_3$ = 0·0100- „ Cl' = 0·263- „

Zeit	ClO_2-Konzentr.	Chlorat-konzentr.	Chlorid-konzentr.	Säure-konzentr.				
t	$A-x$	$^5/_6(x+0{\cdot}00875)$			x	A	$_2k.10^2$	$K.10^2$
0	0·1011	0·00729	0·2982	0·307	0	0·1011	—	—
240	0·0689	0·03459	0·3021	0·338	0·03277	0·1017	1·95	7·38
330	0·0612	0·04072	—	—	0·04012	0·1013	1·96	7·34

$K = \mathbf{0{\cdot}0736}$.

Tabelle 23.

ClO_2 = 0·1111-molar
HCl und $NaCl$ zugesetzt. Säure = 0·318- „ H' = 0·223-molar
Chlorid = 1·095- „ Cl' = 0·91- „

Zeit	ClO_2-Konzentr	Chlorat-konzentr.	Chlorid-konzentr.	Säure-konzentr.				
t	$A-x$	$^5/_6(x+0{\cdot}0110)$			x	A	$_2k.10^2$	$K.10^2$
0	0·1111	0·00921	—	0·316	0	0·111	—	—
30	0·0916	0·02543	—	—	0·01946	0·111	6·37	7·0
150	0·0550	0·0568	—	0·377	0·0571	0·112	6·18	6·8
270	0·03855	0·0713	0·1108	—	0·0745	0·113	6·33	6·9
1230	0·01145	0·0934	—	0·420	0·1010	0·1125	6·38	6·9
1680	0·0081	0·0958	—	—	0·1039	0·112	6·82	7·4

$K = \mathbf{0{\cdot}069}$.

Tabelle 24.

ClO_2 = 0·086-molar
HCl und $NaCl$ zugesetzt. Säure = 0·305- „ H' = 0·23-molar
Chlorid = 0·698- „ Cl' = 0·68- „

Zeit	ClO_2-Konzentr.	Chlorat-konzentr.	Chlorid-konzentr	Säure-konzentr.				
t	$A-x$				x	A	$_2k.10^2$	$K.10^2$
0	0·0849	0·00821	0·698	0·300	0	0·0849	—	—
211	0·0494	0·03936	0·704	0·346	0·0374	0·0868	4·14	6·1
300	0·0408	0·04622	—	—	0·0456	0·0864	4·31	6·3

$K = \mathbf{0{\cdot}062}$.

Wie man sieht, nimmt die Konstante mit zunehmender H'-Ionkonzentration zu; es muss zu der nachfolgenden Zusammenstellung bemerkt werden, dass, weil die Konstante der Cl'-Ionkonzentration nicht streng proportional ist, stets der für die betreffende Konzentration experimentell gefundene Wert genommen und dieser auf den Mittelwert von K für grössere Cl'-Ionkonzentration 0·057 umgerechnet wurde.

Einfluss der H'-Konzentration.

Tabelle 25.

Nr. der Tabelle	Anfangskonzentration H'	Anfangskonzentration Cl'	K (beob.)	K (ber.) für $(H') = 0$	Differenz
22.	0·27-molar	0·263-molar	0·0736	0·051	0·023
21.	0·57- „	0·566- „	0·097	0·057	0·040
24.	0·23- „	0·68- „	0·062	0·057	0·005
23.	0·22- „	0·91- „	0·069	0·063	0·006

Als Endergebnis lässt sich sagen, dass die Geschwindigkeit der Reaktion proportional der zweiten Potenz der ClO_2-Konzentration und sehr annähernd proportional der ersten Potenz der Cl'-Ionkonzentration ist. Die Zunahme der Konstanten während der Reaktion (Tabellen 17—20) ist dem beschleunigenden Einfluss der entstandenen Säure zuzuschreiben. In Tabellen 21—24, wo die Säurekonzentration sich wenig ändert, ist eine solche Zunahme nicht zu sehen.

Die Geschwindigkeit ist der H'-Ionkonzentration nicht proportional[1]). Wie es häufig der Fall ist, haben kleine H'-Ionkonzentrationen wenig Einfluss, so dass die Wirkung des H'-Ions am besten durch ein additives Glied ausgedrückt wird. Meine Resultate lassen sich qualitativ durch die Formel:

$$\frac{dx}{dt} = K(ClO_2)^2(Cl') + K'(ClO_2)^2(Cl')(H')$$

ausdrücken, welche Formel nach Analogie mit ähnlichen Reaktionen nicht unwahrscheinlich erschien.

Ferner ist die Bildung von Chlor infolge der Reaktion $HCl + HClO_3$[2]) in den sauern Lösungen nicht mehr zu vernachlässigen. In Versuchen, welche die vollständige Zersetzung des ClO_2 zeigten, wurden immer kleine Mengen Chlor gefunden, welche mit der Zeit zunahmen.

Der oben angenommene Mechanismus ist a priori nicht der einzig mögliche. Man könnte nämlich den Verlauf der Reaktion ebensogut er-

[1]) Vergleiche $H_2O_2 + J'$-Reaktion, $FeCl_3 + SnCl_2$-Reaktion.

[2]) Siehe Zeitschr. f. anorg. Chemie loc. cit.

klären, wenn man davon ausginge, dass ein hydrolytisches Gleichgewicht zwischen ClO_2 und Wasser in Analogie mit Cl_2 nach der Gleichung:

$$2\,ClO_2 + H_2O \rightleftarrows HClO_2 + HClO_3$$

besteht, und dass $HClO_2$ an Stelle des ClO_2 mit Cl' weiter reagiert.

Hier müsste sich ClO_2 ebenfalls proportional dem Quadrate seiner Konzentration zersetzen, und Cl' könnte eine seiner Konzentration annähernd proportionale Wirkung ausüben. Nun wäre noch zu erwarten, dass ClO_3' hemmend wirkt. Da dies nicht, vielmehr eher das Gegenteil zutrifft, muss dieser Mechanismus verworfen werden, und die oben erörterte Gleichung:

$$2\,ClO_2 + H_2O + Cl' = 2\,HClO_2 + ClO'$$

bleibt als wahrscheinlicher Mechanismus bestehen.

Über die rasch verlaufenden Folgereaktionen ist zurzeit wenig bekannt, wohl aber habe ich gefunden, dass sich chlorige Säure bei Anwesenheit von Hypochlorit und Chlorion rasch zersetzt.

Der Temperaturkoeffizient wurde nicht direkt bestimmt, lässt sich aber aus einer Messung bei 0° in Tabelle 15 (Rohr IV) annähernd berechnen.

$t = 36$ Tage $\quad x = 0{\cdot}1077 \quad A - x = 0{\cdot}0474 \quad A = 0{\cdot}155$

Cl' (angenommen) $= 0{\cdot}64$-normal

woraus $\quad K_{0°} = 0{\cdot}00044$

$K_{60°} = 0{\cdot}057.$

Der Temperaturkoeffizient $\frac{K_{t+10°}}{K_t}$ ergibt sich also zu **2·25**.

VII. Schlusserörterung.

Das wichtigste Ergebnis dieser Untersuchung ist vielleicht das, dass in vielen Reaktionen chlorige Säure bei der Reduktion von Chlordioxyd primär entsteht.

Chlorige Säure hat die Eigenschaft eines „Primäroxyds“[1]), indem bei ihrer Zersetzung eine höhere und eine niedrigere Stufe von Chlor entstehen, z. B.: $3\,HClO_2 = 2\,HClO_3 + HCl$

und wahrscheinlich:

$$4\,HClO_2 = {}^1/_2\,Cl_2 + 3\,ClO_2 + 2\,H_2O.$$

Sie ist eine sehr unbeständige Substanz, wie viele andere „Primäroxyde“.

Die Analogie zwischen Chlordioxyd und den Halogenen (im besondern Chlor und Brom) ist gleichfalls ein merkwürdiges Resultat.

[1]) Scrabal, Zeitschr. f. anorg. Chemie **42**, 60 (1904).

Die Ähnlichkeit ist eine sehr weitreichende, sowohl bezüglich der physikalischen Eigenschaften, wie des chemischen Verhaltens.

In der folgenden Tabelle sind einige physikalische Eigenschaften des Chlordioxyds und der Halogene zusammengestellt. Die Daten von Chlormonoxyd sind ebenfalls angeführt worden, da es sich auch ziemlich einfügt.

Tabelle 26.

	Gasdichte Wasserstoff = 2	Siedetemperatur	Schmelztemperatur	Farbe		Spez. Gew. der Flüssigkeit
				Gas	Flüssigkeit	
Fluor	38	− 187°	—	fast farblos schwach gelbgrün	—	1·14
Chlor	70·9	− 33·6°	− 102°	schwach gelbgrün	gelb	1·47
Chlordioxyd	67·5	+ 9·9°	− 79°	gelb	rotbraun (hell)	1·5
Chlormonoxyd	86·9	+ 5°	—	gelblichbraun	rotbraun	—
Brom	159·9	+ 60°	− 7·2°	rot	rotbraun (dunkel)	3·18
Jod	254	+ 184°	+ 114°	violett	dunkelbraun	etwa 4·1

Man sieht, dass die Eigenschaften des Chlordioxyds im allgemeinen zwischen den des Chlors und des Broms fallen. Sehr merkwürdig ist die Abstufung in den Farben. Es ist auch auffallend, dass die entsprechenden Verbindungen mit Wasserstoff (die Säuren) farblos sind, genau wie bei Farbstoffen und Leukoverbindungen.

Chlor, Chlordioxyd und Brom bilden ferner Hydrate, deren Eigenschaften sich gleichen (siehe § IV).

Tabelle 27.

Formel	Chlorhydrat $Cl_2 . 8 H_2O$	Chlordioxydhydrat $ClO_2 . 8 H_2O$ ($\pm 1 H_2O$)	Bromhydrat $Br_2 . 10 H_2O$
Kryohydratischer Punkt	− 0·24°	− 0·8°	− 0·37°
Umwandlungspunkt: Hydrat $\rightleftarrows$ Flüssigkeit in geschlossenen Röhren	28·7°	18·2°	6·2°
Zersetzungspunkt bei Atmosphärendruck	9·6°	etwa 15°	6·2°
Farbe	gelblichweiss	gelb	rot
Löslichkeit der Flüssigkeit nimmt mit steigender Temperatur	—	ab	ab

Chlor und Chlordioxyd bilden kristallinische Verbindungen mit Wasser und CCl_4, die beide gelblich gefärbt sind.

Was nun das chemische Verhalten des Chlordioxyds im Vergleich mit dem der Halogene betrifft, so entspricht die Beziehung zwischen ClO_2 und den Verbindungen $HClO_2$ und $HClO_3$, dem der Halogene X_2 und den Verbindungen HX und HXO.

$$Cl_2 \begin{matrix} HCl \\ HClO \end{matrix} \qquad Br_2 \begin{matrix} HBr \\ HBrO \end{matrix} \qquad J_2 \begin{matrix} HJ \\ HJO \end{matrix} \qquad ClO_2 \begin{matrix} HClO_2 \\ HClO_3 \end{matrix}.$$

a. Die Reaktionen mit OH' haben dieselben Gleichungen, nur verläuft die mit ClO_2 langsamer:

$$2\,ClO_2 + 2\,OH' = ClO_2' + ClO_3' + H_2O$$
$$Cl_2 + 2\,OH' = Cl' + ClO' + H_2O.$$

b. Die Reaktion mit Na_2O_2[1]):

$$2\,ClO_2 + Na_2O_2 = 2\,NaClO_2 + O_2$$
$$Cl_2 + Na_2O_2 = 2\,NaCl + O_2.$$

c. ClO_2 wird zu $HClO_3$ oxydiert und zu $HClO_2$ reduziert
Cl_2 „ „ $HClO$ „ „ „ HCl „

Diese Ähnlichkeit in chemischer Hinsicht besteht offenbar darin, dass Chlordioxyd eine Oxydationsstufe darstellt, die symmetrisch zwischen zwei andern, einer höhern und niedrigern, steht, wie es in gleicher Weise beim Chlor selbst der Fall ist. Was die Ähnlichkeit in physikalischer Hinsicht betrifft, so liegt sie darin, dass ein Eintritt von Sauerstoff analoge Änderungen in der Farbe und einigen andern Eigenschaften hervorruft, wie sie beim Fortschreiten in einer senkrechten Kolonne des periodischen Systems von Fluor zum Jod hier von Element zu Element auftreten.

Zusammenfassung.

1. Das Molekulargewicht des ClO_2 in Lösungen von Wasser und CCl_4 entspricht der einfachen Formel.

2. Es wurde die Löslichkeit des Hydrats $ClO_2 + 8\,H_2O\,(\pm 1\,H_2O)$ bestimmt, ferner sein kryohydratischer Punkt und sein Umwandlungspunkt.

3. Es gelang, eine Verbindung ClO_2 + Wasser + CCl_4 herzustellen, ferner auch Lösungen von chloriger Säure.

4. Eine auffallende Ähnlichkeit des ClO_2 mit den Halogenen, bzw. Cl_2 in chemischer wie physikalischer Beziehung wurden festgestellt.

[1]) Reychler, loc. cit.

5. Es konnte nachgewiesen werden, dass bei der Reduktion von ClO_2 zu Cl' eine primäre Chloritbildung stattfindet, und zwar gelang die Isolation dieser Zwischenstufe bei den Reaktionen mit J', NO_2' und Zn, während ihr Auftreten bei der Reaktion mit $FeSO_4$ und AsO_3H_3 sehr wahrscheinlich gemacht werden konnte.

6. Die kinetische Untersuchung der Zersetzung von ClO_2 bei Gegenwart von Cl' führt gleichfalls zur Annahme des primären Auftretens der Chloritstufe.

7. Die analytischen Methoden zur Bestimmung der verschiedenen Chlorsauerstoffderivate, speziell des ClO_2 neben Cl_2, ClO_3' und Cl', wurden ausgearbeitet, bzw. vervollkommnet.

Leipzig, Physik.-chem. Institut.

Das chemische Gleichgewicht zwischen Silberamalgamen und einer Lösung von Silber- und Quecksilbernitrat.

Von

W. Reinders.

(Mit 3 Figuren im Text.)

Wenn ein Metall M_1 zusammengebracht wird mit der Lösung von einem Salze eines zweiten Metalles M_2, werden gewöhnlich zwei Fälle unterschieden; 1. M_1 ist edler als M_2, und 2. M_1 ist unedler als M_2. Im ersten Fall geschieht nichts, im zweiten wird M_2 vollständig von M_1 aus der Lösung ausgefällt. Z. B.: *Cu* aus einer $CuSO_4$-Lösung von *Fe*.

Die Untersuchungen von Mylius und Fromm[1]), Senderens[2]) u. a. haben aber gezeigt, dass dem nicht immer so ist, dass durch das unedle Metall bisweilen auch eine Legierung beider Metalle niedergeschlagen wird. So fanden Mylius und Fromm, dass bei der Einwirkung von Kadmium auf eine Lösung von Kupfersulfat Cu_2Cd abgeschieden wird, von Kadmium auf eine Lösung von Goldchlorid Cd_3Au, von Zinn auf Kupfersulfat Cu_3Sn usw. Senderens bekam aus Kadmium und Kupfersulfat eine Legierung von *Cd* und *Cu*, aus Kadmium und Silbernitrat eine Legierung von *Ag* und *Cd*.

Weiter konstatierte Sackur[3]), dass das Zinn aus $SnCl_2$ durch Blei nicht vollständig ausgefällt wird, ebensowenig wie das Blei durch Zinn aus einer Lösung von $PbCl_2$. Beide Metalle kommen ins Gleichgewicht mit einer Lösung, in der zwischen dem Zinnchlorür und dem Bleichloride ein bestimmtes Verhältnis besteht.

Diese Beobachtungen lehren, dass eine gemischte Lösung zweier Metallsalze im Gleichgewicht sein kann mit den beiden Metallen oder ihrer Legierungen, und es fragt sich, welche Arten Gleichgewichte hierbei zu erwarten sind.

[1]) Ber. d. d. chem. Ges. **27**, 630 (1894).

[2]) Bull. Soc. Chim. (3) **15**, 1241 (1896).

[3]) Arbeiten aus dem kaiserl. Gesundheitsamte **20**, 512; **22**, 187 (1904).

Nach der Phasenlehre kann man in diesem System als unabhängige Variabeln annehmen die beiden Metalle M_1 und M_2, den gemeinschaftlichen Säurerest Z und H_2O, also vier Komponenten. Bei konstanter Temperatur und konstantem Druck ist alsdann das Gleichgewicht vollkommen bestimmt durch die Anwesenheit von $6 - 2 = 4$ Phasen. Sorgt man aber, zur weitern Beschränkung der Gleichgewichte, dass auch das Verhältnis von Z zu H_2O, die Totalkonzentration der Salze in der Lösung, konstant ist, so sind für das vollständige Gleichgewicht nur drei Phasen notwendig. Sind aber nur zwei Phasen zusammen, so gibt es noch einen Freiheitsgrad, und es kann z. B. das Verhältnis von M_1Z und M_2Z in der Lösung noch variieren.

Falls die beiden Metalle sich nicht vereinigen, weder zu Verbindungen, noch zu festen oder flüssigen Lösungen, so gibt es eine Reihe von Lösungen, welche nur neben dem ersten, eine andere Reihe von Lösungen, welche nur neben dem zweiten Metall existieren können, und nur eine einzige Lösung, welche neben beiden Metallen zugleich stabil ist. Eine chemische Verbindung beider Metalle würde wieder neben mehrern Lösungen existieren können.

Innerhalb welchen Grenzen ist die Zusammensetzung der verschiedenen Lösungen, die neben jeder der verschiedenen Metallphasen bestehen können, veränderlich? Entscheidend für diese Frage ist die Potentialdifferenz zwischen Metall und Lösung. Nur diejenige Metallphase ist stabil, welche die kleinste Potentialdifferenz mit der Lösung hat. In einer frühern Abhandlung[1]) habe ich nun die Beziehung zwischen dieser Potentialdifferenz und der Zusammensetzung der koexistierenden Phasen aus der Formel von Nernst:

$$\pi = \frac{RT}{nF} \log \frac{P}{p}$$

abgeleitet.

Es wurde dabei gezeigt, dass die Kurve, welche π als eine Funktion der Zusammensetzung der neben den verschiedenen Metallphasen koexistierenden Lösungen darstellt, aus ebensoviel Teilen besteht, als es Metallphasen gibt. Bilden also die beiden Metalle keine Verbindungen oder Lösungen, so gibt es nur zwei Teile, logarithmische Kurven, welche sich in einem, dem reinen unedlen Metalle sehr nahe liegenden Punkte schneiden. Das edle Metall ist also mit fast allen Lösungen im Gleichgewicht, das unedle nur mit Lösungen, welche sehr wenig des zweiten Metallsalzes enthalten. Die Potentialdifferenz gegen die Lösung, welche

[1]) Diese Zeitschr. **42**, 225 (1902).

mit beiden Metallen im Gleichgewicht ist, der Schnittpunkt beider Kurven, liegt etwas höher als die des unedlern Metalls gegen die Lösung des reinen Salzes dieses Metalls.

Bilden die Metalle eine feste oder flüssige Lösung, so ändert sich in der Formel von Nernst nicht nur p, sondern auch P. Ausgehend von einem der reinen Metalle, im Gleichgewicht mit der Lösung seines Salzes, kann jetzt durch Zufügung des zweiten Metalls der Potentialsprung gegen die Lösung sowohl ab- wie zunehmen, je nachdem der Gehalt des zweiten Metalls in der Metallphase grösser ist als in den gelösten Salzen oder umgekehrt. Sind die beiden Metalle nicht in jedem Verhältnis mischbar, so werden die zwei Phasen, in denen sie sich trennen, die gesättigte Lösung von M_1 in M_2 und von M_2 in M_1, miteinander und mit derselben Lösung im Gleichgewicht sein. Der Potentialsprung bei diesem dreiphasigen Gleichgewicht kann grösser sein als der Potentialsprung jedes der reinen Metalle gegen die Lösung ihres reinen Salzes, kleiner oder in der Mitte liegen.

Wenn endlich eine chemische Verbindung vorliegt, so ist die Lösungstension derselben eine Konstante, und die Kurve, welche π als Funktion der mit dieser Verbindung im Gleichgewicht stehenden Lösungen darstellt, zeigt ein Minimum bei der Lösung, in der das Verhältnis der Ionenkonzentrationen gleich dem Verhältnis der Atome in der Verbindung ist. Denn in der Formel von Nernst:

$$\pi = \frac{RT}{nF} \log \frac{C_{1\cdot 2}}{c_{1\cdot 2}}$$

ist $C_{1\cdot 2}$ jetzt die konstante Lösungstension der Verbindung $M_{1_a} M_{2_b}$ und $c_{1\cdot 2}$ die Konzentration der zusammengesetzten Ionen dieser Verbindung, Diese sind aber bis auf einen kleinen Rest in die Ionen der Komponenten gespalten, und beim Gleichgewicht zwischen diesen Ionen muss die Bedingung erfüllt sein:

$$c_1{}^a c_2{}^b = k c_{1\cdot 2}.$$

Das erste Glied dieser Gleichung und somit $c_{1\cdot 2}$ erreicht, wenn $c_1 + c_2$ konstant ist, ein Maximum für $c_1 : c_2 = a : b$, wenn also das Verhältnis der Ionenkonzentrationen gleich dem Verhältnis der Atome in der Verbindung ist. π erreicht zu gleicher Zeit ein Minimum. Dieses Minimum kann auch wieder kleiner sein als der Potentialsprung der beiden reinen Komponenten, grösser oder in der Mitte liegen. Vielfach wird aber dieses Minimum nicht realisiert werden können, indem nur ein kleiner Teil der Kurve stabil ist.

Für die Fälle, dass die Metalle keine Verbindung eingehen, konnten

aus den Messungen von Laurie[1]), Herschkowitsch[2]) u. a. einige Beispiele zur qualitativen Prüfung dieser Betrachtungen angeführt werden. Auch waren einige Beispiele zu finden, in denen eine Verbindung auftritt. Das Minimum der Potentialdifferenz war dabei aber nicht realisiert. Es war deshalb erwünscht, ein Beispiel zu untersuchen, in dem das wohl der Fall war. Dazu wurde das System Silber, Quecksilber und die Lösung ihrer Nitrate gewählt. Die Lösungsdrucke dieser Metalle liegen einander sehr nahe, so dass zu erwarten war, dass in den bei diesem Gleichgewicht in Betracht kommenden Lösungen ein messbares Verhältnis der beiden Metallsalze sein würde. Weiter war schon längst, als Arbor Dianae eine Legierung bekannt, welche sich in langen, glänzenden Nadeln ausscheidet, wenn ein Tropfen Quecksilber in eine Lösung von Silbernitrat gebracht wird. Die Angaben über die Zusammensetzung dieser Legierung sind aber sehr verschieden, sie wechseln von $AgHg_2$ bis Ag_4Hg (siehe Dammer, Handbuch der anorg. Chemie II, 2, 942 (1894).

Ogg[3]) hat einen Teil dieser Gleichgewichte schon untersucht, nämlich die mit den flüssigen Amalgamen, und dabei die Formel von Nernst:

$$\sqrt[n_1]{\frac{P_1}{p_1}} = \sqrt[n_2]{\frac{P_2}{p_2}}$$

bestätigt gefunden, in der P_1 und P_2 (die Lösungstensionen der Metalle in der Metallphase) der Konzentration der Metalle in dieser Phase und p_1 und p_2 der Konzentration der Metallionen in der Lösung proportional gestellt wurde. Das Gleichgewicht der silberreichern Metallphasen mit der Lösung hat er nicht untersucht. Wohl aber konstatierte er nach mehrern Methoden, dass die Formel der mit flüssigem Quecksilber sich im Gleichgewicht befindlichen Verbindung Ag_3Hg_4 ist, und fand in den Dampfdruckbestimmungen eine Andeutung für die Verbindung $AgHg$.

Der Zweck dieser Arbeit war also, das Gleichgewicht der Silberamalgame mit einer Lösung der Nitrate bei allen möglichen Mischverhältnissen von Hg und Ag und von $HgNO_3$ und $AgNO_3$ zu untersuchen. Die Totalkonzentration von $AgNO_3$ und $HgNO_3$ musste dabei konstant sein.

---

[1]) Journ. Chem. Soc. Trans. **53**, 104; **55**, 667; **65**, 1031. Phil. Mag. **33**, 94.
[2]) Diese Zeitschr. **27**, 123 (1898).
[3]) Diese Zeitschr. **27**, 285 (1898).

Versuchsanordnung.

Die Versuchstemperatur war 25°.

Die konstante Totalkonzentration der Salze war ungefähr 0·3494 g-Mol. pro Liter. Um diese zu erhalten, wurde von beiden Salzen je eine Vorratslösung von dieser Konzentration gemacht. Da aber das Merkuronitrat in neutraler Lösung durch Wasser zersetzt wird, unter Bildung basischer Salze und freier Salpetersäure, wurde, um dieser Zersetzung vorzubeugen, beiden Lösungen pro Liter 0·2 g-Mol. Salpetersäure zugesetzt. Die Vorratslösung von Merkuronitrat wurde über Quecksilber aufbewahrt. Ihre Zusammensetzung änderte sich innerhalb einiger Monate nicht merkbar.

Abgemessene Quantitäten beider Lösungen, 10—30 ccm, wurden nun in wechselnden Verhältnissen gemischt und mit einer abgewogenen Quantität Metall in ein Glasrohr eingeschmolzen und längere Zeit (10—30 Tage) im Thermostat bei 25° geschüttelt.

Nach dem Schütteln wurde das Rohr geöffnet, die elektromotorische Kraft gegen die reine Lösung von Merkuronitrat und reines Quecksilber bestimmt und sodann sowohl das Metall als die Lösung analysiert. Bei einer andern Reihe von Versuchen wurde die Messung der elektromotorischen Kraft unterlassen und nur das chemische Gleichgewicht bestimmt.

Zur Bestimmung der E. K. wurde das Glasrohr A durch einen Heber mit einem zweiten Rohre B, worin eine Lösung von 0·3494 g-Mol KNO_3 und 0·2 g-Mol. HNO_3 pro Liter, verbunden. Das zweite Rohr stand auf gleiche Weise in Verbindung mit einem dritten C, in dem die reine $HgNO_3$-Lösung und Hg enthalten war. Zur Verringerung der Diffusion waren die Heber unten mit einem Stück porösem Ton geschlossen. Ein zum Teil in Glas eingeschmolzener Platindraht, dessen Spitze von dem Amalgampulver ganz bedeckt war, bildete die metallische Leitung von dem Amalgam mit der Messbrücke. Eine solche Elektrode hat nach den Messungen von Richards und Lewis[1])

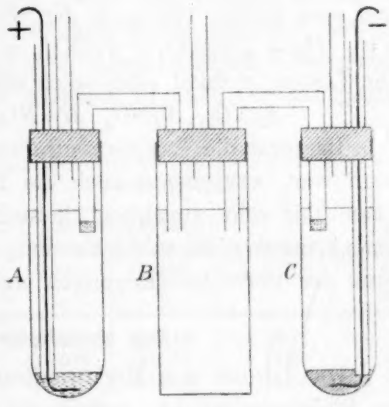


Fig. 1.

[1]) Diese Zeitschr. **28**, 8 (1899).

das Potential des unedlern Metalles, mit dem sie in Berührung ist. Die Messung selber geschah nach der Kompensationsmethode von Poggendorff mit einem Kapillarelektrometer nach Paschen[1]) als Nullinstrument.

Die Gehaltsbestimmung des Amalgams geschah durch Verdampfung des Quecksilbers bei mässiger Glühhitze und Wägung des zurückbleibenden Silbers.

Die Zusammensetzung der Lösung wurde gefunden, indem die Silber- und Merkurosalze als $AgCl$ und $HgCl$ gefällt und zusammen gewogen und die Merkurisalze im Filtrat als HgS bestimmt wurden. Durch Erwärmung mit Königswasser wurde alsdann $HgCl$ in Lösung gebracht und $AgCl$ allein gewogen. Zur Kontrolle dieser Bestimmungen wurde die bekannte Totalquantität des eingewogenen Silbers und der Silbersalze, des Quecksilbers und der Quecksilbersalze benutzt.

Die Versuche lehrten alsbald, dass die Totalkonzentration der Silber- und Quecksilbersalze auf diese Weise nicht konstant blieb. Besonders, wenn die Lösung viel Silbernitrat enthielt, vermehrte sich die Totalkonzentration ziemlich stark, so dass in einigen Fällen statt 0·3494 g-Mol. pro Liter 0·5 und mehr gefunden wurde (siehe Tabelle 5, Versuch 41, 42, 44). Eine Gasentwicklung fand nicht statt, und es wurde auch nur in einigen Fällen beim Öffnen der Röhren der Geruch von NO wahrgenommen. Die hinzugesetzte Salpetersäure reagierte zum Teil nach der Gleichung:

$$2\,Ag + 2\,HNO_3 = AgNO_3 + AgNO_2 + H_2O$$

oder:

$$2\,Hg + 2\,HNO_3 = HgNO_3 + HgNO_2 + H_2O,$$

und zum andern Teil nach der Gleichung:

$$Hg + 2\,HgNO_3 + 3\,HNO_3 = 2\,Hg(NO_3)_2 + HgNO_2 + H_2O.$$

Die Lösung enthielt schliesslich also:

$AgNO_3$, $AgNO_2$, $Hg(NO_3)_2$, $HgNO_3$ und $HgNO_2$[2]).

Da sogar die Totalkonzentration vom Ag- und Hg-Salze nicht konstant war, war gewiss auch die Totalkonzentration der Ag- und Hg-Ionen nur sehr annähernd konstant. Wegen der Schwierigkeit, die Ionenkonzentration zu bestimmen, wurde nicht versucht, durch Änderung der Versuchsbedingungen eine bessere Konstanz zu erhalten.

Das chemische Gleichgewicht.

Die Lösung von Merkuronitrat, die mit metallischem Quecksilber im Gleichgewicht ist, enthält neben freier Salpetersäure auch etwas

[1]) Diese Zeitschr. **27**, 136 (1898).

[2]) Vergl. E. Divers, Journ. Soc. Chem. Ind. **23**, 1182. Chem. Centralblatt 1905, I, 717.

Merkurinitrat. Ogg[1]) hat das Gleichgewicht bei zwei Konzentrationen des Merkurinitrats, in 0·1 und in 0·2-norm. Salpetersäure untersucht und eine Proportionalität gefunden zwischen den Konzentrationen des Merkuro- und des Merkurinitrats. In 0·2-norm. HNO_3 waren diese Konzentrationen 0·2420 und 0·00109, das Verhältnis also wie 222 : 1. Von mir wurde in 0·2-norm. HNO_3 0·3494 g-Mol. $HgNO_3$ und 0·0017 g-Mol. $Hg(NO_3)_2$ gefunden, also ein Verhältnis wie 206 : 1, in guter Übereinstimmung mit Oggs Zahlen.

Wird nun ein Teil des Quecksilbernitrats durch Silbernitrat substituiert und die Lösung mit Quecksilber in Berührung gebracht, so geht ein wenig Silber aus der Lösung in das Quecksilber über, und es entsteht ein zweiphasiges Gleichgewicht zwischen dem flüssigen Quecksilber, in dem etwas *Hg* gelöst ist, und der wässerigen Lösung der Salze.

Je grösser der $AgNO_3$-Gehalt der Lösung wird, um so mehr Silber löst sich in dem Quecksilber, bis neben der flüssigen Metallphase ein festes Amalgam entsteht. Dann sind drei Phasen zusammen, und ein unveränderliches Gleichgewicht ist erreicht, in dem sich wohl die Menge der Phasen, nicht aber ihre Zusammensetzung ändern kann. Das feste Amalgam, das sich in sehr schönen, vierseitigen Nadeln ausscheidet, ist die Verbindung Ag_3Hg_4 (Ogg, loc. cit.) und enthält also 42·87 At.-% *Ag*. Die flüssige Metallphase enthielt in zwei Versuchen resp. 0·0765 und 0·0754, im Mittel also 0·076 At.-% *Ag*. Die Analyse geschah durch Verdampfen des grössten Teils des Quecksilbers im Vakuum, Lösen des Rückstandes in Salpetersäure und Fällen des Silbers als *AgCl*. Die Zusammensetzung der wässerigen Lösung wurde ermittelt, sowohl ausgehend von *Hg* und einer Lösung mit überschüssigem Silbernitrat, wie von einer Amalgammischung mit ungefähr 30 At.-% *Ag* und reiner $HgNO_3$-Lösung.

Versuchsnummer	Ausgehend von:		Wurde gefunden:				
	Metall	Lösung in der $\frac{AgNO_3}{AgNO_3+HgNO_3}\cdot 100$	$AgNO_3$ g-Mol pro Liter c_1	$HgNO_3$ g-Mol pro Liter c_2	$Hg(NO_3)_2$ g-Mol pro Liter c_3	$\frac{c_1}{c_1+c_2+c_3}\cdot 100$	Amalgam Atom-% *Ag*
1.	*Hg*	20	0·00874	0·3432	0·0016	2·47	6
2.	*Hg*	40	0·0087	0·3408	0·0015	2·50	31·9
3.	$Ag_{30}Hg_{70}$	0	0·00887	0·3430	0·0014	2·51	26

Im Mittel ist also 2·49% der gelösten Salze $AgNO_3$.

[1]) Loc. cit. S. 293.

Wenn der Silbergehalt des Amalgams 42·87 geworden ist, wenn also das flüssige Amalgam völlig verschwunden und nur das feste übrig ist, kann der $AgNO_3$-Gehalt der Lösung wieder steigen, wie folgende Versuche lehren.

Tabelle 1.

Versuchs-nummer	Eingewogen: Metall	Eingewogen: Lösung in der $\frac{AgNO_3}{AgNO_3+HgNO_3}\cdot 100$	Versuchs-dauer in Tagen	Nach dem Schütteln gefunden: $AgNO_3$ g-Mol pro Liter c_1	$HgNO_3$ g-Mol pro Liter c_2	$Hg(NO_3)_2$ g-Mol pro Liter c_3	$\frac{c_1}{c_1+c_2+c_3}\cdot 100$	Amalgam Atom-% Ag
4.	Hg	57	14	0·0187	0·3307	0·0020	5·5	42·87
5.	„	57	19	0·0312	0·3465	0·0017	8·25	42·8
6.	„	61	20	0·0366	0·3205	0·0033	10·2	42·85
7.	„	60	18	0·0385	0·3293	0·0057	10·3	43·3
8.	„	61	12	0·0399	0·3300	0·0030	10·8	43·1

Der Endpunkt dieser Reihe von Lösungen, die Lösung, welche sowohl mit Ag_3Hg_4, wie mit einer silberreichern Verbindung im Gleichgewicht ist, wurde auf diese Weise nicht gefunden. Wenn nämlich die Anfangslösung zuviel $AgNO_3$ enthält, kann durch das flüssige Quecksilber auch die folgende Verbindung ausgefällt werden. Diese Verbindung muss nachher, wenn der Silbernitratgehalt bis unter den Grenzwert gesunken ist, unter Bildung von Ag_3Hg_4 wieder verschwinden. Die Umwandlung der festen Phasen geht aber so langsam vor sich, dass trotz mehrtägigen Schüttelns das Gleichgewicht am Ende des Versuchs nicht erreicht war. Das Amalgam enthielt dadurch relativ zuviel, die Lösung zuwenig Silber. Hierdurch werden die etwas höhern Zahlen in der letzten Spalte bei den Versuchen 7 und 8 erklärt.

Um aber doch die Zusammensetzung der Lösung in dem neuen dreiphasigen Gleichgewicht zu bestimmen, wurde eine Mischung von feingepulvertem Ag_3Hg_4 und einem Amalgam von 49 % Hg mit Lösungen von wechselndem Silbernitratgehalt geschüttelt und nach einigen Tagen analysiert.

Tabelle 2.

Eingewogen: $AgNO_3$	$HgNO_3$	$Hg(NO_3)_2$	$\frac{AgNO_3}{Ag-+Hg\text{-Salze}}\cdot 100$	Nach fünftägigem Schütteln: $AgNO_3$	$HgNO_3$	$Hg(NO_3)_2$	$\frac{AgNO_3}{Ag-+Hg\text{-Salze}}\cdot 100$
0·0266	0·3226	0·0015	**7·59**	0·0332	0·3229	0·0020	**9·35**
0·0405	0·3093	0·0015	**11·55**	0·0435	0·3054	0·0024	**12·32**
0·0540	0·2951	0·0014	**15·40**	0·0549	0·2912	0·0020	**15·77**
0·0616	0·2893	0·0014	**17·48**	0·0623	0·2902	0·0035	**17·50**
0·0691	0·2817	0·0014	**19·62**	0·0675	0·2875	0·0043	**18·79**

Wie ersichtlich, ändert sich die Zusammensetzung der Lösungen nur sehr langsam, und das Gleichgewicht, bei dem die Zusammensetzung der Lösung in all diesen Versuchen dieselbe hätte sein sollen, wurde nicht erreicht. Wohl aber lässt sich aus der Richtung, in der sich die Lösungen ändern, die Zusammensetzung dieser Endlösung herleiten. Lösungen mit weniger als 17·5% $AgNO_3$ werden reicher, die mit 19·6% $AgNO_3$ ärmer an $AgNO_3$. Der Endpunkt liegt innerhalb dieser Grenzen, bei ungefähr 18% $AgNO_3$.

Die Verbindung Ag_3Hg_4 ist also im Gleichgewicht mit Lösungen, in denen 2·5—18% der gelösten Salze $AgNO_3$ ist. Weiter ist im allgemeinen die Totalkonzentration der Hg- und Ag-Salze durch die auf Seite 614 erwähnten Reaktionen gestiegen und auch der Gehalt an Merkurisalz.

Enthält die Lösung mehr als 18% $AgNO_3$, so entsteht ein silberreicheres Amalgam. Die Formel dieser Verbindung ist wahrscheinlich Ag_3Hg_2. Es ist aber schwer, diese Verbindung rein zu erhalten. Ein Tropfen Quecksilber scheidet nämlich aus einer Lösung, welche neben $HgNO_3$ ziemlich viel $AgNO_3$ enthält, sowohl Ag_3Hg_4 wie diese neue Verbindung aus. Bisweilen sind die Kristalle letzterer Verbindung durch ihre mehr rötliche Farbe von den grössern, bläulichen Nadeln von Ag_3Hg_4 zu unterscheiden. Gewöhnlich erhält man aber eine graue Mischung feiner Kristalle. Schüttelt man jetzt die Lösung mit den Kristallen, so wird, falls die Lösung mehr als 18% $AgNO_3$ enthält, das Ag_3Hg_4 umgewandelt in das neue Amalgam. Diese Umwandlung findet aber statt an der Oberfläche der Kristalle, und diese können nun alsbald durch eine Kruste von dem neuen Amalgam von der Lösung abgeschlossen werden. Die Geschwindigkeit der Umwandlung wird dann bestimmt die Geschwindigkeit, mit der das Hg durch das feste Amalgam diffundiert. Da letztere sehr gering ist, wird auch die erstere klein sein, und man wird am Ende fast keine Änderung mehr wahrnehmen, obwohl kein definitives Gleichgewicht erreicht ist. So wurden folgende Resultate gewonnen, indem ein Tropfen Quecksilber geschüttelt wurde mit einer Lösung, in der 90% der gelösten Salze $AgNO_3$ war.

Nach	6	Stunden:	Amalgam mit	45 %	Ag	und Lösung mit	32·9%	$AgNO_3$	
„	3	Tagen:	„	„ 55·2%	„	„	„	„ 24·7%	„
„	14	„	„	„ 58·2%	„	„	„	„ 20·8%	„

Bei einem andern Versuch wurden:

fein gepulvertes Amalgam mit	42·8%	Ag	und Lösung mit	70 %	$AgNO_3$			
nach zehntägigem Schütteln	44·0%	„	„	„	„	68·1%	„	

Hier ändert sich die Zusammensetzung des Amalgams und der

Lösung nur sehr langsam, wie auch bei den Versuchen in Tabelle 2 beobachtet wurde.

Im allgemeinen wird man also ein zu silberarmes Amalgam finden. Die besten Resultate wurden noch gewonnen mit durch zweimaliges Destillieren im Vakuum gereinigtem Quecksilber und einer Lösung mit überschüssigem $AgNO_3$. Diese wurden erst ruhig hingesetzt, um dem Zusammenkleben des Amalgams durch das noch flüssige Quecksilber vorzubeugen, und dann, als das flüssige Amalgam ganz verschwunden war, geschüttelt. Das Amalgam war dann ein feines, graues oder hellgraues Pulver geworden (siehe Tabelle 3).

Tabelle 3.

Versuchsnummer	Eingewogen: Metall	Eingewogen: Lösung in der $\frac{AgNO_3}{AgNO_3+HgNO_3}\cdot 100$	Versuchsdauer in Tagen	Nach dem Schütteln gefunden: $AgNO_3$ g-Mol pro Liter c_1	$HgNO_3$ g-Mol pro Liter c_2	$Hg(NO_3)_2$ g-Mol pro Liter c_3	$\frac{c_1}{c_1+c_2+c_3}\cdot 100$	Amalgam Atom-% Ag
9.	Hg	70	18	0·0818	0·3184	0·0130	19·8	46·0
10.	„	80	20	0·0756	0·2713	0·0029	21·6	48·1
11.	„	82	20	0·0721	0·2800	0·0032	20·3	52·3
12.	„	80	17	0·0907	0·3063	0·0099	22·3	54·0
13.	„	91	30	0·0891	0·2918	0·0155	22·5	59·6
14.	„	91	29	0·1071	0·2707	0·0160	27·2	56·3
15	„	100	19	0·1499	0·2616	0·0168	35·0	58·6
16	„	91	14	0·0736	0·2752	0·0036	20·9	58·6
17.	„	87	5	0·1307	0·2180	0·0035	37·1	58·4

Wie ersichtlich, ist die Zusammensetzung des Amalgams annähernd 60 % Ag, was auf die Verbindung Ag_3Hg_2 hinweist.

Um das Gleichgewicht auch von der andern Seite zu ermitteln, wurde Silber mit überschüssiger $HgNO_3$-Lösung geschüttelt. Das verwendete Silber war ein sehr feines, durch Reduktion mit Zn aus $AgCl$ bereitetes, und durch mehrtägiges Digerieren mit verdünnter Schwefelsäure und Ammoniak von Zn und $AgCl$ befreites Pulver (Präparat A.). Siehe Tabelle 4.

Tabelle 4.

Versuchsnummer	Eingewogen: Metall	Eingewogen: Lösung in der $\frac{AgNO_3}{AgNO_3+HgNO_3}\cdot 100$	Versuchsdauer in Tagen	Nach dem Schütteln gefunden: $AgNO_3$ g-Mol pro Liter c_1	$HgNO_3$ g-Mol pro Liter c_2	$Hg(NO_3)_2$ g-Mol pro Liter c_3	$\frac{c_1}{c_1+c_2+c_3}\cdot 100$	Amalgam Atom-% Ag
18.	Ag	0	19	0·1038	0·2611	0·0120	27·6	65·4
19.	„	0	19	0·1039	0·3058	0·0192	24·2	62·7
20.	„	0	7	0·0924	0·2541	0·0038	26·4	62·9
21.	„	0	13	0·0663	0·2849	0·0032	18·7	60·0

Auch diese Versuche, bei denen ein zu silberreiches Amalgam zu erwarten war, weisen auf die Verbindung Ag_3Hg_2 hin. Die Zusammensetzung der Lösungen, welche mit diesem Amalgam existieren können, variiert von 18 bis ungefähr 35 % $AgNO_3$.

Auf Ag_3Hg_2 folgt das Gleichgewicht einer dritten festen Verbindung mit einer weitern Reihe von Lösungen. Die zur Erhaltung dieses Gleichgewichts angestellten Versuche sind zusammengefasst in Tabelle 5.

Tabelle 5.

Versuchs-nummer	Eingewogen: Metall	Eingewogen: Lösung in der $\frac{AgNO_3}{AgNO_3+HgNO_3}\cdot 100$	Versuchsdauer in Tagen	Nach dem Schütteln gefunden: $AgNO_3$ g-Mol pro Liter c_1	$HgNO_3$ g-Mol pro Liter c_2	$Hg(NO_3)_2$ g-Mol pro Liter c_3	$\frac{c_1}{c_1+c_2+c_3}\cdot 100$	Amalgam Atom-% Ag
22.	Hg	100	9	0·1637	0·1842	0·0028	46·8	60·9
23.	$Ag_{49}Hg_{51}$	70	9	0·1937	0·1541	0·0020	55·3	60·9
24.	Hg	100	28	0·2143	0·1275	0·0024	62·3	62·4
25.	„	100	35	0·2189	0·1274	0·0070	62·0	62·4
26.	„	100	16	0·2191	0·1223	0·0026	63·7	63·2
27.	„	100	12	0·2492	0·0933	0·0038	71·9	63·7
28.	„	100	16	0·2480	0·0922	0·0019	72·6	64·4
29.	Ag	0	14	0·1608	0·2621	0·0203	36·3	71·5
30.	„	10	6	0·1686	0·2167	0·0180	41·8	73·1
31.	„	10	29	0·1941	0·2333	0·0234	43·0	73·2
32.	„	20	29	0·2131	0·1983	0·0217	49·2	73·9
33.	„	30	31	0·2715	0·1555	0·0330	59·0	76·3
34.	„	40	29	0·2959	0·1224	0·0416	64·8	80·2
35.	„	60	20	0·3530	0·0538	0·0418	78·7	81·5
36.	„	70	10	0·3983	0·0296	0·0310	86·9	81·8
37.	„	70	12	0·4145	0·0248	0·0448	85·6	81·6
38.	„	70	12	0·3870	0·0360	0·0339	84·7	82·2
39.	„	80	18	0·4691	0·0013	0·0265	94·1	80·0
40.	„	80	11	0·4576	0·0003	0·0329	93·2	79·3
41.	„	80	12	0·4737	0·0006	0·0330	93·4	77·7
42.	„	90	11	0·4938	0·0004	0·0130	97·3	88·3
43.	„	95	12	0·4815	0·0005	0·0071	98·5	93·1
44.	„	95	16	0·5006	0·0018	0·0056	98·6	94·0
45.	„	99·5	10	0·4952	0·0000	0·0000	100	99·6
46.	„	100	16	0·4851	0	0	100	100

Bei den ersten dieser Versuche, Nr. 22 bis 28, waren Hg und ein Überschuss an $AgNO_3$ eingewogen worden. Das Amalgam enthielt 60 bis 64% Silber. Amalgame mit höherm Ag-Gehalt konnten, trotz der mehrmals wiederholten Versuche, auf diese Weise nicht gewonnen werden. Die Deckschichtenbildung war hier zu stark. In den Lösungen, welche neben diesen Amalgamen zurückblieben, war also noch ein Überschuss von Silbernitrat. Die gefundenen Werte 46·8 bis 72·6 % $AgNO_3$ sind deshalb zu gross. Die Lösung, welche mit einer Mischung von Ag_3Hg_2 und dem folgenden Amalgam in wirklichem Gleichgewicht steht, enthält weniger als 46·8 % $AgNO_3$.

Bei den von der andern Seite aus, mit Ag und $HgNO_3$ angestellten Versuchen, Nr. 29 bis 32, wurden nebst Amalgamen mit 71 bis 74 % Ag, Lösungen mit 36 bis 49 % $AgNO_3$ gebildet. Wenn diese Amalgame als eine Mischung zweier Phasen betrachtet werden, enthält also die Lösung in dem dreiphasigen Gleichgewicht ungefähr 40 % $AgNO_3$.

Bei den Versuchen Nr. 32 bis 41 enthielt das Amalgam 74 bis 82 % Ag, die Lösung 46 bis 94 % $AgNO_3$. Die Zusammensetzung der neben Lösungen mit demselben $AgNO_3$-Gehalt anwesenden Amalgame war aber nicht immer die gleiche. Ein definitives Gleichgewicht wurde also nicht erreicht. Ich möchte diese Unregelmässigkeit daraus erklären, dass die Amalgame alle dieselbe Verbindung sind, mit ungefähr 75 % Ag, also Ag_3Hg, verunreinigt aber mit einem kleinern oder grössern Kern von Silber.

In der Hoffnung, dass mit einem noch feinern Silberpulver das Gleichgewicht schneller erreicht und die Verbindung rein erhalten werden konnte, wurde das Silberpulver auch auf andere Weise hergestellt.

B. Nach Stas, durch Reduktion mit $(NH_4)_2SO_3$ aus einer kupferhaltigen, ammoniakalischen Silberlösung. Das Silber wurde mehrere Tage mit Ammoniak digeriert, mit Wasser ausgewaschen und bei 100° getrocknet.

C. Durch Reduktion mit Formaldehyd aus einer verdünnten ammoniakalischen Silberlösung. Das Silber wurde wieder mit NH_3 digeriert, ausgewaschen und bei 100° getrocknet.

Es wurden nun mit diesen und dem aus $AgCl$ durch Zn reduzierten Präparat A. folgende Vergleichsversuche angestellt. Eine gleiche Quantität der verschiedenen Präparate wurde mit einer gleichen Quantität einer Mischung der $AgNO_3$- und der $HgNO_3$-Lösung gleich lange geschüttelt (14 Tage). Lösung und Amalgam wurden alsdann analysiert.

Mit einer Anfangslösung, in der 80 % der gelösten Salze $AgNO_3$ war, wurde gefunden:

	$AgNO_3$ c_1	$HgNO_3$ c_2	$Hg(NO_3)_2$ c_3	$\frac{c_1}{c_1+c_2+c_3}\cdot 100$	Amalgam Atom-% Ag
A.	0·4576	0·0003	0·0329	93·2	79·3
B.	0·2965	0·0607	0·0068	81·5	99·0
C.	0·3733	0·0468	0·0191	85·0	98·0

Mit einer Anfangslösung, in der 70 % der gelösten Salze $AgNO_3$ war:

	$AgNO_3$ c_1	$HgNO_3$ c_2	$Hg(NO_3)_2$ c_3	$\frac{c_1}{c_1+c_2+c_3}\cdot 100$	Amalgam Atom-% Ag
A.	0·3870	0·0360	0·0339	84·7	82·2
B.	0·2505	0·0950	0·0056	71·3	98·7
C.	0·3190	0·0870	0·0120	76·3	97·8

Versuchs-nummer
47.
48.
49.
50.
51.
52.
53.
54.
55.
56.
57.
58.
59.
60.

Das Silberpräparat A. ist also am stärksten angegriffen worden und hat am meisten *Hg* aufgenommen. Von den Präparaten B. und C. ist nur sehr wenig in Lösung gegangen, und sie haben nur 1 oder 2% *Hg* aufgenommen. Es wurden mit ihnen keine weitern Versuche angestellt. Dasselbe negative Resultat ergaben Amalgame mit 90, 80, 75, 70 und 65% *Ag*, welche durch zweistündiges Erhitzen auf 450° in geschlossenen Röhrchen aus *Ag*-Pulver und *Hg* erhalten und in einem Mörser wieder zerrieben waren. Nach 14tägigem Schütteln mit Lösungen von 95 bis 60% $AgNO_3$ waren nur einige Milligramme gelöst, und die Zusammensetzung des Amalgams hatte keine merkbare Abänderung erfahren.

Die Reihe der zweiphasigen Gleichgewichte mit der Verbindung Ag_3Hg wird abgeschlossen durch die Lösung, welche zugleich mit reinem Silber oder einer festen Lösung von *Hg* in Silber existieren kann. Nach den Versuchen Nr. 42 bis 45 sollte in dieser Lösung das $HgNO_3$ fast völlig verschwunden und nur noch eine geringe Quantität $Hg(NO_3)_2$ übrig sein.

Um näher zu untersuchen, ob die Anwesenheit dieses Salzes vielleicht dem Umstande zuzuschreiben war, dass das Gleichgewicht nicht erreicht war, und um das starke Steigen der Totalkonzentration durch die Auflösung des Silbers in Salpetersäure zu vermeiden, wurde eine andere Reihe von Versuchen angestellt, in denen eine Silbernitratlösung ohne HNO_3 benutzt wurde. Die wurde wieder mit wechselnden Quantitäten der $HgNO_3$-Lösung und *Ag* geschüttelt. Die Resultate sind in Tabelle 6 zusammengefasst.

Tabelle 6. Die eingewogene $AgNO_3$-Lösung enthält kein HNO_3.

Versuchsnummer	Eingewogen: Metall	Eingewogen: Lösung in der $\frac{AgNO_3}{AgNO_3+HgNO_3}\cdot 100$	Versuchsdauer in Tagen	Nach dem Schütteln gefunden: $AgNO_3$ g-Mol pro Liter c_1	$HgNO_3$ g-Mol pro Liter c_2	$Hg(NO_3)_2$ g-Mol pro Liter c_3	$\frac{c_1}{c_1+c_2+c_3}\cdot 100$	Amalgam Atom-% *Ag*
47.	*Ag*	100	33	0·3494	0	0	100	100
48.	„	99·5	33	0·3494	0	0	100	98·9
49.	„	99·5	33	0·3495	0	0	100	98·7
50.	„	95	33	0·3510	0	0	100	92·6
51.	„	95	33	0·3532	0	0	100	94·2
52.	„	90	33	0·3633	0	0	100	88·3
53.	„	85	28	0·3395	0·0110	0·0005	96·8	85·3
54.	„	80	20	0·3521	0·0266	0·0005	92·5	86·7
55.	„	75	18	0·3078	0·0423	0·0010	87·9	85·2
56.	„	70	20	0·2950	0·0558	0·0010	83·9	84·7
57.	„	60	20	0·2667	0·0812	0·0032	75·9	82·7
58.	„	50	20	0·2448	0·1094	0·0064	67·9	80·4
59.	„	40	29	0·2369	0·1419	0·0047	61·8	78·0
60.	„	30	20	0·2161	0·1723	0·0071	54·7	76·2

Wie ersichtlich, ist das $HgNO_3$ und das $Hg(NO_3)_2$ bis auf nicht mehr wahrnehmbare Quantitäten aus der Lösung ausgefällt worden, während das Amalgam 98·9 bis 88% Ag enthält. Diese Amalgame sind also Mischungen aus der Verbindung Ag_3Hg mit reinem Silber oder einer festen Lösung von Hg in Silber. Diese letzte Frage konnte hier nicht entschieden werden.

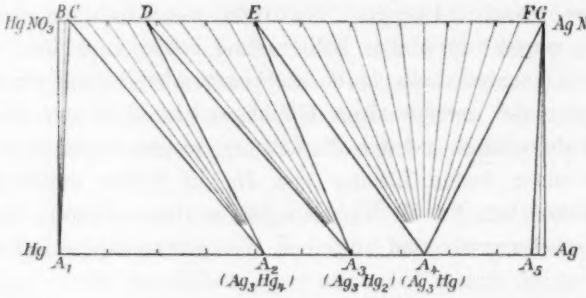


Fig. 2.

Eine Übersicht der Resultate wird gegeben durch Fig. 2, in der auf der Achse Ag–Hg die Zusammensetzung des Amalgams und auf der Geraden BG das Verhältnis der Silber- und Quecksilbersalze eingetragen ist. Die ausgezogenen Kurven vereinigen koexistierende Phasen.

Mit den flüssigen Amalgamen Hg bis A_1 (0 bis 0·076% Ag) koexistieren die Lösungen B bis C (0 bis 2·5% $AgNO_3$); mit der Verbindung A_2 (Ag_3Hg_4) die Lösungen C bis D (18% $AgNO_3$); mit A_3 (Ag_3Hg_2) die Lösungen D bis E (40% $AgNO_3$); mit A_4 (Ag_3Hg) die Lösungen E bis F (fast 100% $AgNO_3$) und mit den Phasen A_5 bis Hg (feste Lösungen von Hg in Ag) die Lösungen F bis G, in der keine Hg-Salze mehr anwesend sind.

Der Potentialsprung Amalgam—koexistierende Lösung.

In der auf Seite 613 angegebenen Weise wurde dieser Potentialsprung gemessen gegen die $HgNO_3$-Lösung und reinem Quecksilber, mit einer gleich starken, angesäuerten Lösung von Kaliumnitrat als Zwischenelektrolyt. Es wurde die E. K. der Zelle:

Amalgam	Lösung von $HgNO_3 + AgNO_3$	0·3494-n. KNO_3 0·2-n. HNO_3	0·3494-n. $HgNO_3$ 0·2-n. HNO_3		Hg

bestimmt. Das Quecksilber ist hierbei Lösungselektrode.

Mit Vernachlässigung der Potentialdifferenzen an den Grenzflächen der Lösungen ist die E. K. gleich der Differenz der Potentialsprünge an den Elektroden, also:

$$\text{E. K.} = \pi_{Hg} - \pi_{\text{Amalgam}}.$$

Indem π_{Hg} konstant gehalten wird, sind die gemessenen elektromotorischen Kräfte gleich den negativen Änderungen des gesuchten Potentialsprungs Amalgam | Lösung.

Die gewonnenen Resultate sind in Tabelle 7 zusammengefasst und in Fig. 3 graphisch dargestellt. In diese Figur ist das Verhältnis der Silber- und Quecksilbersalze in der Lösung $\left(\frac{c_1}{c_1+c_2+c_3}\cdot 100\right)$, die Zusammensetzung des koexistierenden Amalgams und die gemessene E. K. eingetragen. Die Punkte, welche eine Lösung und die koexistierende Metallphase andeuten, liegen also auf einer horizontalen Linie.

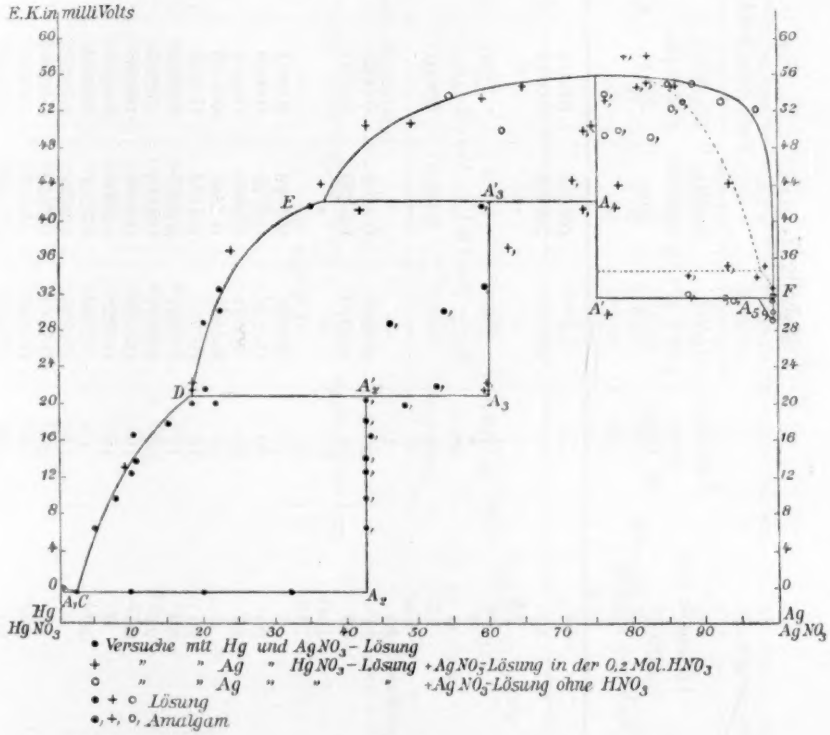


Fig. 3.

Ausgehend von Hg und $HgNO_3$-Lösung wird beim Zufügen von $AgNO_3$ zuerst das dreiphasige Gleichgewicht A_1A_2C, zwischen dem flüssigen Amalgam A_1 mit 0·076 % Ag, der festen Verbindung Ag_3Hg_4 und der Lösung C mit 2·5 % $AgNO_3$, erreicht. Die E. K. ist hier — 0·4 Millivolts (Versuche Nr. 2, 61 und 62), das Amalgam also Lö-

Tabelle 7.

Versuchsnummer	Eingewogen: Metall	Eingewogen: Lösung in der $\frac{AgNO_3}{AgNO_3+HgNO_3}\cdot 100$	Versuchsdauer in Tagen	Nach dem Schütteln gefunden: $AgNO_3$ g-Mol pro Liter c_1	$HgNO_3$ g-Mol pro Liter c_2	$Hg(NO_3)_2$ g-Mol pro Liter c_3	$\frac{c_1}{c_1+c_2+c_3}\cdot 100$	Amalgam Atom-% Ag	E. K. in Millivolts
	Hg	0	—	—	0·3494	0·0017	0	0	0
2.	„	40	3	0·0087	0·3408	0·0015	2·50	31·9	− 0·6
61.	$Hg+Ag_3Hg_4$	2·5	1	—	—	—	2·50	10	− 0·4
62.	„	2·5	1	—	—	—	2·50	20	− 0·2
63.	Ag_3Hg_4	5	1	—	—	—	5·0	42·86	+ 6·8
64.	„	5	10	—	—	—	5·0	42·86	6·6
65.	„	7·5	1	—	—	—	7·5	42·86	9·8
66.	„	7·5	3	—	—	—	7·5	42·86	9·6
67.	„	10	1	—	—	—	10·0	42·86	12·8
6.	Hg	61	20	0·0366	0·3205	0·0033	10·2	42·85	14·2
7.	„	60	18	0·0385	0·3293	0·0057	10·3	43·3	16·7
68.	Ag_3Hg_4	15·0	10	—	—	—	15·0	42·86	18·3
69.	„	19·0	10	—	—	—	19·0	42·86	20·4
70.	Ag	0	19	0·0326	0·3196	0·0021	9·20	49·0	13·6
10.	Hg	80	20	0·0756	0·2713	0·0029	21·6	48·1	20·0
11.	„	82	20	0·0721	0·2800	0·0032	20·3	52·3	21·7
21.	Ag	0	13	0·0663	0·2849	0·0032	18·7	60·0	21·7
9.	Hg	70	18	0·0818	0·3184	0·0130	19·8	46·0	29·0
12.	„	80	17	0·0907	0·3063	0·0099	22·3	54·0	30·7
13.	„	91	30	0·0891	0·2918	0·0155	22·5	59·6	32·6
15.	„	100	19	0·1499	0·2616	0·0168	35·0	58·6	41·9
19.	Ag	0	19	0·1039	0·3058	0·0192	24·2	62·7	36·7
30.	„	10	6	0·1686	0·2167	0·0180	41·8	73·1	41·4
29.	„	0	14	0·1608	0·2621	0·0203	36·3	71·5	44·2
31.	„	10	29	0·1941	0·2333	0·0234	43·0	73·2	50·5
32.	„	20	29	0·2131	0·1983	0·0217	49·2	73·9	50·8
33.	„	30	31	0·2715	0·1555	0·0330	59·0	76·3	53·3

34.	*Ag*	40	29	0·2959	0·1224	0·0416	64·8	80·2	54·7
35.	„	60	20	0·3530	0·0538	0·0418	78·7	81·5	58·3
37.	„	70	12	0·4145	0·0248	0·0448	85·6	81·6	56·0
38.	„	70	12	0·3870	0·0360	0·0339	84·7	82·2	54·1
41.	„	80	12	0·4737	0·0006	0·0330	93·4	77·7	44·1
42.	„	90	11	0·4938	0·0004	0·0130	97·3	88·3	34·6
44.	„	95	16	0·5006	0·0018	0·0056	98·6	94·0	34·9
45.	„	99·5	10	0·4952	0·0000	0·0000	100·0	99·6	32·6
46.	„	100	16	0·4851	0·0000	0·0000	100	100	32·4

Tabelle 8.

Die eingewogene $AgNO_3$-Lösung enthält keine HNO_3.

Versuchsnummer	Eingewogen: Metall	Eingewogen: Lösung in der $\frac{AgNO_3}{AgNO_3+HgNO_3}\cdot 100$	Versuchsdauer in Tagen	Nach dem Schütteln gefunden: $AgNO_3$ g-Mol pro Liter c_1	$HgNO_3$ g-Mol pro Liter c_2	$Hg(NO_3)_2$ g-Mol pro Liter c_3	$\frac{c_1}{c_1+c_2+c_3}\cdot 100$	Amalgam Atom-% *Ag*	E. K. in Millivolts
47.	*Ag*	100	33	0·3494	0	0	100	100	29·0
48.	„	99·5	33	0·3494	0	0	100	98·9	30·2
50.	„	95	33	0·3510	0	0	100	92·6	31·5
51.	„	95	33	0·3532	0	0	100	94·2	31·5
52.	„	90	33	0·3633	0	0	100	88·3	31·9
53.	„	85	18	0·3395	0·0110	0·0005	96·8	85·3	52·2
54.	„	80	20	0·3521	0·0266	0·0005	92·5	86·7	53·2
55.	„	75	18	0·3078	0·0423	0·0010	87·9	85·2	55·2
56.	„	70	20	0·2950	0·0558	0·0010	83·9	84·7	51·0
59.	„	40	29	0·2369	0·1419	0·0047	61·8	78·0	49·9
60.	„	30	20	0·2161	0·1723	0·0071	54·7	76·2	53·7

sungselektrode. Die E. K. bleibt konstant, solange die drei Phasen zusammen sind, solange also das Amalgam 0·076 bis 42·8 % *Ag* enthält.

Auf das dreiphasige Gleichgewicht A_1CA_2 folgt das zweiphasige zwischen der Verbindung Ag_3Hg_4 und Lösungen mit 2·5 bis 18 % $AgNO_3$. Die E. K. steigt regelmässig mit dem $AgNO_3$-Gehalt von — 0·4 bis auf + 21 Millivolts, von *C* bis *D*. Bei den dieses Gleichgewicht bestimmenden Versuchen wurde von *Hg* und einer überschüssigen $AgNO_3$-Lösung ausgegangen, oder es wurde ein wenig von dem in grösserer Quantität bereiteten Amalgam Ag_3Hg_4 mit der gemischten Lösung von $AgNO_3$ und $HgNO_3$ zusammengebracht und nach einem oder einigen Tagen die E. K. gemessen.

In Nr. 70 war das Ausgangsmaterial *Ag* und $HgNO_3$-Lösung. Das erhaltene Amalgam enthielt 49 % *Ag*. Es war also nicht die reine Verbindung Ag_3Hg_4. Die gemessene E. K. stimmt aber sehr gut mit der E. K. einer Lösung derselben Zusammensetzung gegen reines Ag_3Hg_4 überein. Man kann also daraus schliessen, dass auch hier an der Metalloberfläche Gleichgewicht mit der Lösung erreicht ist, dass aber durch einen Kern eines silberreichern Amalgams die Totalzusammensetzung zu hoch gefunden wurde.

Der Endpunkt der Kurve *CD*, das Gleichgewicht der drei Phasen Ag_3Hg_4, Ag_3Hg_2 und die wässerige Lösung *D* wurde in den Versuchen Nr. 10 und 11 erreicht, in denen von *Hg*, und in Nr. 21, in dem von *Ag* ausgegangen war. Die E. K. muss hier konstant sein, solange die drei Phasen zusammen sind.

Dann folgt das Gleichgewicht der Verbindung Ag_3Hg_2 mit Lösungen von 18 bis ungefähr 40 % $AgNO_3$. Die Änderung der E. K. wird durch die Kurve *DE* angegeben. Sie steigt von 21 bis 42 Millivolts. Der Punkt *E* wird bestimmt durch die Versuche Nr. 15, 30 und 29.

Alsdann folgt die Kurve des Amalgams mit 70 bis 80 % *Ag*. Obwohl die Messungen etwas schwanken, ist der Gang der Kurve doch sehr deutlich anzugeben. Sie steigt zuerst, erreicht ein sehr flaches Maximum von ungefähr 56 Millivolt bei $\pm$ 80 % $AgNO_3$ und sinkt wieder an der $AgNO_3$-Seite bis auf 35 Millivolt hinab. In diesem Maximum ist also, wie auf Seite 611 angedeutet wurde, das Verhältnis der *Ag*- und *Hg*-Ionen gleich dem Verhältnis der *Ag*- und *Hg*-Atome in der Verbindung. Wenn nun die Verbindung Ag_3Hg ist, also 75 Atom-% *Ag* enthält, so folgt hieraus, dass das $AgNO_3$ fast gleich stark dissociiert ist wie das $HgNO_3$.

Das Gleichgewicht mit der Verbindung Ag_3Hg wird abgeschlossen durch das dreiphasige Gleichgewicht zwischen der Lösung *F*, der Ver-

bindung Ag_3Hg (A_4') und reinem Ag, oder einer festen Lösung von Hg in Ag (A_5). Aus den Versuchen Nr. 42 und 44 sollte man schliessen, dass die Lösung kein $HgNO_3$, aber noch ungefähr 2 % $Hg(NO_3)_2$ enthält, und weiter, dass die E. K. 2·7 Millivolt oberhalb der des reinen Silbers mit reiner $AgNO_3$-Lösung liegt. Auf Seite 611 sind aber die Versuche mit einer neutralen $AgNO_3$-Lösung beschrieben, aus denen hervorgeht, dass der $Hg(NO_3)_2$-Gehalt der Lösung dem Umstand zuzuschreiben ist, dass das definitive Gleichgewicht noch nicht erreicht war, dass aber am Ende die Hg-Salze bis auf eine nicht mehr wahrnehmbare Spur aus der Lösung verschwinden. Die dabei gemessenen E. K. sind in der Tabelle 8 vereinigt. Auch hier ist die E. K. im dreiphasigen Gleichgewicht um 2·7 Millivolt höher als bei reinem Ag und reiner $AgNO_3$-Lösung. In der Fig. 3 ist die gezogene Kurve durch diese Punkte gelegt, die punktierte durch die der Versuche mit der sauren $AgNO_3$-Lösung.

Aus der graphischen Darstellung ist weiter zu entnehmen, dass sich in dem Silber etwas Quecksilber, bis zu ungefähr 2 %, löst.

Auch hier bleibt wieder, solange zwei Metallphasen anwesend sind, die E. K. konstant (Versuch Nr. 50, 51 und 52). Sie steigt aber plötzlich von 31·7 bis auf 52 Millivolt, wenn der Ag-Gehalt des Amalgams auf 85 gesunken und in der Lösung noch $HgNO_3$ anwesend ist. Die Silberphase nimmt dann nicht mehr an dem Gleichgewicht teil; sie ist ganz verschwunden oder wahrscheinlicher ganz von der Verbindung umhüllt und von der Lösung abgeschlossen, so dass wieder das zweiphasige Gleichgewicht Ag_3Hg—Lösung erreicht ist.

Zusammenfassung.

1. In dieser Untersuchung wurde das Gleichgewicht zwischen den Metallen Ag und Hg und einer gemischten Lösung ihrer Nitrate bei allen Mischungsverhältnissen dieser Metalle bestimmt.

2. Ag und Hg bilden drei Verbindungen: Ag_3Hg_4, Ag_3Hg_2 und wahrscheinlich Ag_3Hg. Eine Verbindung $AgHg$ wurde nicht gefunden.

3. Die Art der Gleichgewichte und die Änderung des Potentialsprungs Metall | Lösung sind in guter Übereinstimmung mit den theoretischen Betrachtungen meiner frühern Abhandlung.

Breda, August 1905.

Referate.

17. **Zur Kenntnis der Natriumamalgame** von A. Schüller (Zeitschr. f. anorg. Chem. **40**, 385—399. 1904). Die Untersuchung erstreckt sich auf Gemische mit 0—100 Atomprozenten *Na*. Als Hilfsmittel für die Erkennung des Charakters der aus den homogenen Gemischen beim Abkühlen ausgeschiedenen Phasen wurde der Verlauf der Abkühlungskurve benutzt. Die Verbindungen, deren Existenz und Beständigkeitsverhältnisse unter Beachtung der von Tammann (Zeitschr. f. anorg. Chem. **37**, 305) angegebenen Kriterien ermittelt wurden, sind: $NaHg_4$, $NaHg_2$, $Na_{12}Hg_{13}$, $NaHg$, Na_3Hg_2(?), Na_5Hg_2 und Na_3Hg. Wegen der nähern Angaben sei auf das Original verwiesen. Die Methode von Maey (**29**, 119) leistet offenbar weniger, da sie nur auf solche Systeme anwendbar ist, die nur aus zwei Kristallarten bestehen. Nach derselben wurden denn auch von den obigen sieben Amalgamen nur drei aufgefunden. *W. Böttger.*

---

18. **Kaliumsulfat, Natriumsulfat, Glaserit** von B. Gossner (Zeitschr. f. Kryst. **39**, 155—169, 7 Fig. 1904). Kalium- und Natriumsulfat bilden nur ein Doppelsalz (Glaserit), nicht aber eine sich an dasselbe anschliessende isomorphe Mischungsreihe (wie van't Hoff gemeint hatte). Die Chromate bilden ein dem Glaserit analog zusammengesetztes Doppelsalz $KNa(CrO_4)$. Beim Erhitzen liess sich eine Umwandlung der ursprünglich pseudosymmetrischen Kristallformen in höher symmetrische beobachten; auch wurden die topischen Achsen der Verbindungen ermittelt. *E. Sommerfeldt.*

---

19. **$KHSO_4$—$(NH_4)HSO_4$, ein isotrimorphes Salzpaar** von B. Gossner (Zeitschr. f. Kryst. **39**, 381—385. 1904). Obgleich die reinen Salze $KHSO_4$, NH_4HSO_4 nur je in einer Modifikation erhalten werden konnten, ist die Mischungsreihe dieser Substanzen dennoch eine isotrimorphe, indem drei Kurvenstücke, von denen eines einer labilen monoklinen, jedes der beiden andern aber einer rhombischen Modifikation korrespondiert, sich realisieren liessen.

E. Sommerfeldt.

---

20. **Untersuchung über die Variation der an Kristallen beobachteten Winkel, speziell von Kali- und Ammoniakalaun** von H. A. Miers (Zeitschr. f. Kryst. **39**, 220—278. 1 Taf., 23 Fig. 1904). Der Verf. untersucht mittels eines für diesen Zweck besonders konstruierten Goniometers die Winkelschwankungen, welche viele kristallisierte Substanzen infolge der Bildung sogenannter Vicinalflächen aufweisen. Und zwar werden die Kristalle während ihres Wachstums in der Lösung selbst untersucht, auch wird der Einfluss, den eine Verdünnung der Lösung auf die Vicinalflächen ausübt, geprüft. Im zweiten Teil seiner Arbeit ermittelt der Verf. die Brechungsexponenten der Lösungsschicht, welche sich einem

wachsenden Kristall unmittelbar anlagert, nach der Totalreflexionsmethode und findet in allen drei von ihm untersuchten Fällen, dass diese Schicht übersättigt, aber nur schwach übersättigt ist. Im Anschluss hieran werden über die Brechungsexponenten der übersättigten Lösungen von Kalialaun, Weinsäure, Natriumchlorat, Natriumnitrat ausführliche Daten mitgeteilt.

Schliesslich bestimmt der Verf. die Wirkung der Konzentrationsströme, welche infolge dieser Übersättigung auftreten, durch Kristallisationsversuche in bewegten Lösungen. *E. Sommerfeldt.*

---

21. **Daten zur Symmetrie des Aragonits** von O. Melczer (Zeitschr. f. Kryst. **39**, 278—287, 1 Taf. 1904). Infolge gewisser Anomalien in bezug auf Zwillingsbildung und Ätzung hatte besonders Beckenkamp dem Aragonit nicht diejenige (rhombische) Symmetrie, welche seiner äussern Kristallform entsprechen würde, zugewiesen, sondern eine niedrigere. Jedoch ermittelt der Verf., dass bei besonders sorgfältig ausgewähltem Material diese Anomalien verschwinden, daher schreibt derselbe dem Mineral die früher angenommene rhombische Symmetrie wiederum zu. *E. Sommerfeldt.*

---

22. **Analyse des Lorandits von Allchar** von P. Jannasch (Zeitschr. f Kryst. **39**, 122—124. 1904). Der Verf. beschreibt ein zur Analyse des Lorandits mittels Bromstroms anwendbares Verfahren, welches auf die Formel AsS_2Tl für dieses Mineral führt, wodurch die Untersuchungen Loczkas über den Lorandit ergänzt und bestätigt werden. *E. Sommerfeldt.*

---

23. **Über die Vorzüge der gnomonischen Projektion und über ihre Anwendung beim Kristallzeichnen** von G. F. Herbert Smith (Zeitschr. f. Kryst. **39**, 142—155. 1904). Der Verf. zeigt, dass vor den bisher am gebräuchlichsten Projektionsmethoden der Kristalle (der stereographischen und linearen) bisweilen die gnomonische Projektion Vorteile bietet; z. B. um die Lagenänderung der Kristallflächen bei einer Rotation zu bestimmen. Auch wird ein für gnomonische Projektionen mit Vorteil verwendbarer Transporteur beschrieben und eine Methode zur Anfertigung perspektivischer Kristallzeichnungen mittels dieser Projektion angegeben. Letzteres Problem ist, wie der Verf. nicht bemerkt zu haben scheint, allerdings auch schon mit Hilfe der stereographischen Projektion von Hecht gelöst worden. *E. Sommerfeldt.*

---

24. **Formregeneration verletzter Kristalle** von H. Przibram (Zeitschr. f. Kryst. **39**, 576 582. 1904). Der Verf. ermittelt, dass die Wiederherstellung der Kristallform verletzter Kristalle nicht notwendigerweise mit einer Volumenvergrösserung verbunden zu sein braucht, sondern auch in einer vor dem Verdunsten geschützten gesättigten Lösung erfolgt. Die Versuche wurden an Alaunen und Hämoglobinkristallen, welche letztere sich als besonders geeignet hierzu erwiesen, angestellt. *E. Sommerfeldt.*

---

25. **Das Fedorowsche Universalgoniometer in der Konstruktion von Fuess und Anwendung dieses Instruments zur mechanischen Auflösung sphärischer Dreiecke** von K. Stöckl (Zeitschr. f. Kryst. **39**, 22—46, 4 Fig. 1904) Um die Berechnung der kristallographischen Achsenelemente und Flächensymbole

möglichst zu vereinfachen, hatte man die frühern einkreisigen Reflexionsgoniometer durch zwei- und dreikreisige „Universalgoniometer" ersetzt. Da die Kristallberechnungsmethoden sich nicht prinzipiell von den Problemen der sphärischen Trigonometrie unterscheiden, so lassen sich derartige Instrumente auch zur instrumentellen Lösung solcher rein mathematischer Aufgaben ausarbeiten. Fedorow erreicht dieses Ziel mittels einer als „künstlichen Kristall" bezeichneten Hilfsvorrichtung, welche in ein dreikreisiges Goniometer eingesetzt wird. Der Verf. setzt die zur Auflösung sphärischer Dreiecke damit auszuführenden Operationen im einzelnen auseinander. *E. Sommerfeldt.*

---

26. Einheitliche Ableitung der Kristallisations- und Zwillingsgesetze von G. Tschermak (Zeitschr. f. Kryst. **39**, 433—463. 1904. 53 Fig.). Die gesamten Flächen und Kanten, resp. Zonen, welche an einem Kristall auftreten können, lassen sich aus einem einzigen Tetraeder ableiten; hebt man die zuerst erhaltenen Zonen in diesem Ableitungsprozess hervor, so kann man zu einem „Neunzonensystem" gelangen, an welchem sich die 32 Kristallgruppen anschaulich machen lassen. Auch für die Ableitung der Gesetze, nach welchen Kristallzwillinge entstehen, weist der Verf. den Begriff des Neunzonensystems als recht zweckmässig nach. *E. Sommerfeldt.*

---

27. Das Elasmometer, ein neuer Interferenzelastizitätsapparat von A. E. H. Tutton (Zeitschr. f. Kryst. **39**, 321—378. 1904. 6 Fig.). Der Verf. hat die Messungsmethoden der Biegung von Kristallplatten oder -stäben weiter ausgearbeitet und einen Apparat konstruiert, welcher auch bei weniger gut polierbaren Substanzen sichere Messungen auszuführen gestattet. Derselbe ist für beliebiges streng monochromatisches Licht (statt wie die bisherigen Konstruktionen für *Na* = Licht) eingerichtet. Auch weisen eine Reihe von Nebenbestandteilen wesentliche Verbesserungen auf. *E. Sommerfeldt.*

---

28. Über die Doppelsalze isomorpher Salzpaare von R. Hollmann (Centralbl. f. Min. 1904, 513—527, 6 Fig.). Aus den Löslichkeitsbestimmungen E. Barchets in der isomorphen Reihe $ZnSO_4.7H_2O - MgSO_4.7H_2O$, sowie aus ergänzenden eigenen Versuchen stellt der Verf. fest, dass sich die von ihm früher (Diese Zeitschr. **37**, 193. 1901) gefundenen Knickpunkte auch in der Löslichkeitskurve nachweisen lassen, und erhebt im Anschluss hieran eine Reihe von Einwänden gegen die von Barchet (vgl. Diese Zeitschr. **50**, 618. 1905) geäusserten Anschauungen über die Beziehungen zwischen Doppelsalzbildung und Isomorphismus (vgl. auch das folgende Ref.). *E. Sommerfeldt.*

---

29. Zur Unterscheidung von Doppelsalzen und Mischkristallen von E. Sommerfeldt (Centralbl. f. Min. 1904, 641—654). Es wird gezeigt, dass die Versuche Hollmanns und Barchets über die $(Zn, Mg)SO_4$-Mischkristalle (vgl. das vorherg. Ref.) einander nicht notwendigerweise widersprechen, dass es im wesentlichen nur von den Definitionen abhängt, ob man von Doppelsalzen innerhalb dieser Mischungsreihe reden will oder nicht, dass aber die von Hollmann als Doppelsalze bezeichneten Mittelglieder isomorpher Salzpaare in manchen wesentlichen Eigenschaften von den gewöhnlichen Doppelsalzen abweichen; auch

vom historischen Standpunkt aus erscheint — im Gegensatz zu der von Hollmann ausgesprochenen Meinung — es berechtigter, die in Frage kommenden Körper den einfachen Mischkristallen als den Doppelsalzen einzureihen. *E. Sommerfeldt.*

---

30. Ein für mineralogische Untersuchungen bei hohen Temperaturen geeignetes Mikroskop von E. Sommerfeldt (Zeitschr. f. wissensch. Mikroskopie 21, 181—185. 1904. 1 Fig.). Der Verf. beschreibt einen Objektdrehtisch, welcher sich äusserst leicht in eine Vorrichtung zur gleichzeitigen Drehung der beiden Nikols eines Mikroskops umwandeln lässt. Für Beobachtungen bei erhöhter Temperatur ist es zweckmässiger, mittels letzterer Vorrichtung die gegenseitige Änderung zwischen Nikolhauptschnitten und Präparat zu bewirken, als mittels eines Objektdrehtisches, da ja der Erhitzungsapparat zugleich mit dem Tischchen bewegt werden müsste. *E. Sommerfeldt.*

---

31. Über Suspensionen in Medien von hoher innerer Reibung von Arthur Müller (Ber. d. d. chem. Ges. **37**, 11. 1904). Die durch die Zsigmondysche Goldzahl ausgedrückte Schutzwirkung von Kolloiden auf andere Kolloide gegen Fällung durch Elektrolyte geht im allgemeinen parallel mit der Viskosität. *K. Drucker.*

---

32. Über Aktivierung des Sauerstoffs. IX. Mitteilung: **Ein weiterer Beitrag zur Autoxydation der Cerosalze.** X. Mitteilung: **Ein letzter Beitrag zur Autoxydation der Cerosalze** von C. Engler (Ber. d. d. chem. Ges. **37**, 49, 3268. 1904. — **Neue Versuche über die Sauerstoffabsorption alkalischer Cerolösungen** von Emil Baur (ebenda **37**, 795. 1904). Schluss der Diskussion beider Autoren über die von Baur beobachtete abnorm grosse Gasabsorption bei der Autoxydation von Cerosalzen. Engler weist zuletzt nach, dass die Abnormität durch Absorption von CO_2 verschuldet ist und bei dessen sorgfältigem Ausschlusse verschwindet. *K. Drucker.*

---

33. Eine Modifikation des neuen Beckmannschen Siedeapparats für Heizung mit strömendem Dampf von Gustav Walther (Ber. d. d. chem. Ges. **37**, 78. 1904). — Beckmann hat [wohl mit Rücksicht auf die im Laufe der Jahre aufgetretene eigentümliche Vorliebe mancher Forscher für das zuerst von Sakurai praktisch angewendete, neuerdings nach Landsberger benannte Prinzip, Siedepunktserhöhungen durch Heizen mit strömendem Dampfe zu bestimmen, Ref.] einen Apparat für diesen Zweck konstruiert. Verf. schlägt nun einige Änderungen vor und beschreibt ausführlich seine Konstruktion. Ausserdem teilt er als Beleg einige Bestimmungen mit. [Inzwischen hat Beckmann selbst seinen Apparat modifiziert (**53**, 137. 1905) und einige der Erhöhungskonstanten anders gefunden als früher. Ref.] *K. Drucker.*

---

34. Über den Einfluss der Temperatur auf das spezifische Drehungsvermögen stark optisch aktiver Verbindungen. I. Mitteilung von H. Grossmann und H. Pötter (Ber. d. d. chem. Ges. **37**, 84. 1904). Bei Fortführung älterer Studien wurde gefunden, dass Alkalisalze des Molybdanäpfelsäurekomplexes,

$MoO_2(C_4H_5O_5)_2''$, ihre spez. Drehung nicht einsinnig mit der Temperatur ändern, sondern dass bei Temperatursteigerung ein Punkt maximaler Drehung passiert wird. Für das Ammoniumsalz liegt dieser bei 35°, für das Natriumsalz bei 50°. Das Kaliumsalz $K_2.MoO_2(C_4H_5O_6)_2$ der Molybdänylweinsäure liess zwischen 20 und 95° die Erscheinung nicht erkennen.

Berichtigung dazu: Ber. d. d. chem. Ges. **37**, 1260 (1904). *K. Drucker.*

---

35. Beiträge zur Kenntnis des Radiums von W. Marckwald (Ber. d. d. chem. Ges. **37**, 88. 1904). — Verf. konnte aus einer konzentrierten Radium—Baryumchloridlösung mittels *Na*-Amalgams ein Amalgam abscheiden, aus dem *HCl* ein bedeutend stärker aktives Chlorid bildet. Er teilt ferner einige Beobachtungen über Induktion der Aktivität auf Metalle mit. *K. Drucker.*

---

36. Über kolloidale Metalle der Platingruppe I von C. Paal und Conrad Amberger (Ber. d. d. chem. Ges. **37**, 124. 1905). Die früher benutzte Methode, Metalle aus ihren Salzlösungen durch die Alkalisalze von Eiweissspaltprodukten (Protalbin- und Lysalbinsäure) zu Kolloiden zu reduzieren, versagt bei *Pt*, *Pd* und *Ir*. Dagegen gelang die Reduktion mittels Hydrazinhydrat, bei *Ir* durch Natriumamalgam, und bei diesem Prozesse spielen die erwähnten Eiweissderivate als Schutzstoffe mit, indem sie die Elektrolytfällung verhindern. Wie bei *Au* und *Ag* war es möglich, die Metallhydrosole in fester Form zu erhalten und durch die in diesen enthaltenen Eiweissstoffe, sowohl die freie Säure, wie besonders deren Alkalisalz, die Alkalilöslichkeit des festen Hydrosols zum Teil auf lange Zeit hinaus zu erhalten. Einzelheiten der Methoden lese man im Original.

K. Drucker.

---

37. Über die Darstellung und die physikalische Beschaffenheit einiger neuer Fluorverbindungen von Otto Ruff und Wilhelm Plato (Ber. d. d. chem. Ges. **37**, 673. 1904). Verff. beschreiben ausführlich Verfahren und Apparate. Es wurden dargestellt TiF_4, SbF_5, SnF_4 und einige gemischte Antimonfluoride, Sb_3F_{11} und Sb_5F_{20}. Ausserdem existiert vielleicht noch Sb_4F_{14}. Für die physikalischen Eigenschaften sind folgende Werte gefunden worden.

	Spez. Gew.	bei	Siedepunkt	Dampfdichte
TiF_4	2·798	20·5°	284° (korr.)	norm. bei 444°
	2·833	11°		
SbF_5	2·993	22·7°	155°	—
SnF_4	4·780	19°	705°	—
Sb_3F_{11}	4·188	21°	390° korr.	$^1/_3$ bei 444°
SbF_3	4·379	20·9°	—	—
Sb_5F_{20}	—	—	384° korr.	—

K. Drucker.

---

38. Über die blaue Adsorptionsverbindung von basischem Lanthanacetat und Jod von Wilhelm Biltz (Ber. d. d. chem. Ges. **37**, 719. 1904). Das nach Damours Vorschrift dargestellte Hydrogel des basischen Lanthanacetats nimmt Jod aus wässerigem Jodjodkalium auf. Hierbei ergibt sich ein konstanter Teilungs-

koeffizient. Verf. hält die Erscheinung, ebenso auch die Bildung der Jodstärke, für eine Adsorption, für deren Zustandekommen der Kolloidcharakter des Adsorbenten eine notwendige, doch nicht hinreichende Bedingung sei.

K. Drucker.

---

39. Palladiumkatalyse des Wasserstoffsuperoxyds von P. Bredig und M. Fortner (Ber. d. d. chem. Ges. **37**, 798. 1904). In derselben Weise wie früher die Katalyse durch *Pt* und *Au* wurde jetzt die durch *Pd* bewirkte studiert. Die Reaktion verläuft ebenfalls nach der ersten Ordnung, und wie früher wurde gefunden, dass die Geschwindigkeitskonstante nicht für alle Metallpräparate die gleiche ist. Acidität der Lösung hemmt die Katalyse, sehr schwache Alkaleszenz steigert sie enorm. In stark alkalischen Lösungen zerfällt dagegen das Peroxyd wieder langsamer, wie nach dem bereits Bekannten zu erwarten war. Die Wirkung des Palladiums ist noch sehr deutlich merkbar, wenn 1 g davon in 260 cbm enthalten ist. Wird die Palladiumflüssigkeit vor dem Versuche mit reinem Wasserstoff behandelt, so beobachtet man eine sehr starke Vergrösserung des katalytischen Effekts. Die Ursache davon suchen die Verff. in einer Veränderung der Oberfläche der Metallteilchen. Durch längeres Einleiten von H_2 wird das *Pd* koaguliert. Die Vergiftung durch *CO* mit nachfolgender Rekreation und Verstärkung, wie sie bei *Pt* beobachtet worden ist, zeigt sich auch am *Pd*. Ganz analog wie bei *Pt* wurden auch Vergiftung durch Jod, Schwefelwasserstoff und Arsenwasserstoff festgestellt; schwächer als auf *Pt* wirkten Quecksilberchlorid und Cyanwasserstoff.

K. Drucker.

---

40. Über das elektrochemische Verhalten des Radiums von Alfred Coehn (Ber. d. d. ehem. Ges. **37**, 811. 1904). — Durch Elektrolyse von Radiumbaryumbromid in wässeriger, noch besser in methylalkoholischer Lösung war es möglich, an Kathoden aus amalgamiertem Zink eine starke Radioaktivität zu erzeugen. Diese scheint durch Radium selbst hervorgerufen zu sein, denn aus dem *Hg* löste *HBr* ein dauernd aktives Bromid.

K. Drucker.

---

41. Über den Antimonwasserstoff und das gelbe Antimon von Alfred Stock und Oskar Guttmann (Ber. d. d. chem. Ges. **37**, 885. 1904). In Weiterführung älterer Studien wurden zunächst einige Eigenschaften des Antimonwasserstoffs gemessen. Bei 15° und Atmosphärendruck beträgt die Gasdichte 4·360 bezogen auf Luft, oder 126·3 bezogen auf $^1/_{32}\,O_2$, während der Formel SbH_3 der Wert 123·2 entsprechen würde. Arsenwasserstoff ist also unter diesen Verhältnissen kein ganz normales Gas, sondern um 2·5% zu dicht. Der flüssige Stoff hat die Dichten 2·26 bei — 25° und 2·34 bei — 50°. Wasser löst bei Zimmertemperatur $^1/_5$ Volumen, Alkohol 15, Schwefelkohlenstoff 250.

Weiter werden über Reaktionen des SbH_3 und über die physiologische Wirkung des stark giftigen Gases Angaben gemacht, endlich mitgeteilt, dass durch Oxydation mittels Luft oder O_2 bei 90° eine gelbe Form des Antimons entsteht.

K. Drucker.

---

42. Die Zersetzung des Antimonwasserstoffs als Beispiel einer heterogenen katalytischen Reaktion von Alfred Stock und Oskar Guttmann (Ber.

d. d. chem. Ges. **37**, 901. 1904). Wie schon von andern Gasreaktionen her bekannt ist, erfolgt die Umsetzung an der Gefässwand rascher als im Gasraum. Wie beim Arsenwasserstoff wird der Verlauf des Prozesses nicht eher regelmässig, als wenn der Metallspiegel die ganze Gefässwand bedeckt. Auch dann noch sind die Geschwindigkeiten unter Umständen veränderlich, sofern sich die Oberfläche des Metallspiegels, [der ja im strengen Sinne des Wortes ein Katalysator ist, Ref.] allmählich ändert. Dass dies geschehen kann, und dass besondere Vorsicht auf die Herstellung und Behandlung des Metallüberzugs verwendet werden muss, wird nachgewiesen. Die Verff. bekennen sich zu der seit den Abhandlungen von Nernst und Brunner (**47**, 52. 1904) sehr in Aufnahme gekommenen Ansicht, dass wegen der Grösse der Reaktionsgeschwindigkeit an der Wand die gemessenen Umsetzungen hauptsächlich durch Diffusionsvorgänge bestimmt seien, und schliessen mit einer Diskussion von Bodensteins Studien über die Knallgasreaktion.

K. Drucker.

---

43. Über das Molekulargewicht des festen Phosphorwasserstoffs von Rudolf Schenck und E. Buck (Ber. d. d. chem. Ges. **37**, 915. 1904). Als Lösungsmittel ist weisser Phosphor brauchbar. Die aus Schmelztemperatur und Schmelzwärme von Helff berechnete Depressionskonstante 38·4° für 1 Mol pro kg Phosphor wird praktisch nicht gefunden, weil sie, wie die Verff. annehmen, gegen Verunreinigungen sehr empfindlich ist. Es wurde mit Naphtalin 33·2 gefunden. Für den Phosphorwasserstoff ergab sich so das Molargewicht ca. 370, der feste Phosphorwasserstoff ist danach $P_{12}H_6$ zu formulieren. *K. Drucker.*

---

44. Über komplexe Kupferverbindungen von Volkmar Kohlschütter (Ber. d. d. chem. Ges. **37**, 1153. 1904). Aus den Untersuchungen ist hervorzuheben, dass $CuCl_2$ in konzentrierter wässeriger Lösung auffällige Überführungsverhältnisse zeigt. Wenn 1000 g Wasser a Gramm $CuCl_2$ enthielten, so wurde die Überführungszahl n für das Kation gefunden.

a	n
711·3	— 0·835
584·4	— 0·632
500·89	— 0·411
445·45	+ 1·795
357·5	+ 0·051

Die letzte Lösung ergab bei — 1·3° $n = 0·229$. Hieraus folgt mit grosser Wahrscheinlichkeit, dass mehrere Komplexstoffe in der Lösung des $CuCl_2$ vorhanden sind. Wollte man von Hydratationen zunächst absehen, so müsste ausser $Cu^{\cdot\cdot}$ und Cl' mindestens noch je ein Kation und Anion angenommen werden. Da der Grenzwert für $n_{Cu^{\cdot\cdot}}$ etwa bei + 0·4 liegt, so muss bei grösserer Verdünnung als hier n nochmals ansteigen. Weiter muss die Ionenbeweglichkeit und vermutlich der ganze Gleichgewichtszustand der Lösung stark temperaturempfindlich sein, weit mehr als das sonst bei ternären Elektrolyten der Fall ist. Der Verf. nimmt an, dass die Hydratation eine sehr wesentliche Rolle spiele, und dass das Cl des Salzes und komplexer Anionen schrittweise durch H_2O substituiert wird.

[Der Gang der Zahlen ist übrigens derart abnorm, dass eine Wiederholung

der Versuche notwendig erscheint, obwohl bestimmte Einwände gegen die Arbeitsweise des Verf. eigentlich nicht zu erheben sind. Ref.]

Es wurden ferner Lösungen in Aceton hergestellt und auf Leitfähigkeit untersucht. Aus den Zahlen ergibt sich das Vorliegen von merklicher Dissociation.

K. Drucker.

---

45. Bemerkungen zu der Abhandlung der Herren Stock und Guttmann über die katalytische Zersetzung des Antimonwasserstoffs von Max Bodenstein (Ber. d. d. chem. Ges. **37**, 1361. 1904). Verf. weist nach, dass die Reaktion ein vorzügliches Beispiel eines autokatalytischen Prozesses bildet, indem die *Sb*-Abscheidung mit der gleichen Regelmässigkeit erfolgt und daher die Geschwindigkeit der Reaktion in derselben Weise zunimmt wie bei Autokatalysen im homogenen System.

K. Drucker.

---

46. Über die Konstitution der Orsellinsäure von Ferd. Henrich (Ber. d. d. chem. Ges. **37**, 1406. 1904). Aus der Arbeit ist mitzuteilen, dass für die Leitfähigkeit der Orsellinsäure bei 25° folgendes gefunden wurde (μ = Molarleitfähigkeit).

v	μ	k
128	43·2	$1{\cdot}292.10^{-4}$
256	60·8	$1{\cdot}359.10^{-4}$
512	80·7	$1{\cdot}281.10^{-4}$
1024	103·6	$1{\cdot}153.10^{-4}$

K. Drucker.

---

47. Über Komplexbildung I. von Hans Euler (Ber. d. d. chem. Ges. **37**, 1704. 1904). Verf. hat aus der Messung von Konzentrationsketten Ionenkonzentrationen ermittelt und mit diesen Komplexkonstante berechnet. Er findet folgende Zahlen.

$TlNa_3(S_2O_3)_2$ Natriumthalliumthiosulfat $\quad \frac{C_{Tl} \cdot C_{S_2O_3} \cdot C_{S_2O_3Na}}{C_{TlNa_3(S_2O_3)_2}} = 8.10^{-4}$

$CdNa_6(S_2O_3)_4$ Natriumkadmiumthiosulfat $\quad \frac{C_{Cd} \cdot C^2_{S_2O_3} \cdot C^3_{(S_2O_3Na)}}{C_{CdNa_2(S_2O_3)_4}} = 4.10^{-8}$

$PbNa_6(S_2O_3)_4$ Natriumbleithiosulfat $\quad \frac{C_{Pb} \cdot C^3_{S_2O_3} \; C^2_{S_2O_3Na}}{C_{PbNa_2(S_2O_3)_4}} = 5.10^{-8}$

Verf. bespricht weiter auf Grund dieser und älterer eigener sowie fremder Bestimmungen die Reihenfolge der Komplexbeständigkeit bei den verschiedenen Schwermetallen und schliesst daran andere theoretische Betrachtungen über die Konstitution von Salzlösungen.

K. Drucker.

---

48. Beiträge zur Theorie des Färbevorganges. I. Mitteilung: **Über das Verhalten einiger anorganischer Kolloide zur Faser** von Wilhelm Biltz (Ber. d. d. chem. Ges. **37**, 1766. 1904). Aus den experimentellen Ergebnissen wird geschlossen:

1. Zahlreiche anorganische Kolloide werden in mehr oder minder hohem Grade von Baumwolle, Wolle und besonders Seide aus ihren Lösungen adsorbiert.

2. Eine Abhängigkeit dieses Verhaltens von der in mannigfacher Weise variierten chemischen Natur der kolloidal gelösten Stoffe hat nicht konstatiert werden können. *K. Drucker.*

---

49. Über die Zersetzung des Antimonwasserstoffs von Alfred Stock und Oskar Guttmann (Ber. d. d. chem. Ges. **37**, 1957. 1904). Verff. bestreiten die Zulässigkeit der von Bodenstein (vgl. Ref. **45**) durchgeführten Berechnung der in Rede stehenden Reaktion als eines Beispiels von Autokatalyse im heterogenen System, da die Zunahme der katalytisch wirkenden Metallfläche nicht mit der der abgeschiedenen Menge proportional sei. *K. Drucker.*

---

50. Über Triphenylmethyl von M. Gomberg und L. H. Cone (Ber. d. d. chem. Ges. **37**, 2033. 1904). Nach Angabe von Darstellungsvorschriften folgen Molargewichtsbestimmungen. Die kryometrisch benutzten Lösungsmittel — Benzol, Naphtalin, Nitrobenzol, Dimethylanilin, *p*-Bromtoluol, Phenol — ergeben im Durchschnitt das Molargewicht 480, während $C(C_6H_5)_3$ 243 verlangt. Ferner wird gezeigt, dass in Nitrobenzol das Triphenylchlormethan bei Gegenwart von *Ag* allmählich in Triphenylmethyl übergeht.

Ferner wurden Leitfähigkeiten von Triphenylmethyl in flüssigem Schwefeldioxyd gemessen, die von der Grösse der Salzleitfähigkeiten sind. Es wird aus den vorliegenden Resultaten geschlossen, dass Triphenylmethyl nicht identisch und wohl auch nicht „isomer" mit Hexaphenyläthan sei. Da die Molargewichte beider Stoffe allem Anscheine nach übereinstimmen, so wird man hier wohl von „Metamerie" zu sprechen haben. Ref. *K. Drucker.*

---

51. Über die Löslichkeit des Siliciums im Zink und im Blei von Henri Moissan und F. Siemens (Ber. d. d. chem. Ges. **37**, 2086. 1904). Es lösen sich bei $t°$ p Prozente Silicium.

In Zink		In Blei	
t	p	t	p
600	0·06	1250	0·024
650	0·15	1330	0·070
730	0·57	1400	0·150
800	0·92	1450	0·210
850	1·62	1550	0·780

K. Drucker.

---

52. Physikochemische Untersuchungen der Kampfocarbonsäure, ihrer Salze, Ester und Estersalze. I. von J. W. Brühl und H. Schröder (Ber. d. d. chem. Ges. **37**, 2512. 1904). Die Untersuchung schliesst sich an ältere Studien Brühls an. Die Säure wurde kryoskopisch in Benzol, ebullioskopisch in Benzol und Äther hochgradig — bis zur Dimerie — associiert gefunden, Siedeversuche in Methylalkohol ergaben das normale Molargewicht. Siedeerhöhungen zeigten weiter: Methylester normal (in Benzol), *Na*-Salz des Methylesters stark polymer (in Benzol), stark dissociiert (in Methylalkohol). Amylester normal (in Äther), sein *Na*-Salz stark polymer (Äther). Die Leitfähigkeit der Natriumsalze von Säure

und Methylester in Methylalkohol zeigt starke Ionisierung an. In wässeriger Lösung wird das Estersalz verseift, in alkoholischer nicht. *K. Drucker.*

---

53. Über den Siedepunkt des Naphtalins, des Diphenyls und des Benzophenons unter verschiedenem Druck und dessen Bestimmung mit Hilfe des Wasserstoffthermometers von Adrien Jacquerod und Eugène Wassmer (Ber. d. d. chem. Ges. **37**, 2531. 1904). Die genannten drei Stoffe wurden zwischen 800 und 250 mm *Hg* Druck untersucht. Die sehr genauen Resultate können zur Thermometerkontrolle zwischen 190 und 307° dienen. *K. Drucker.*

---

54. Über das Atomgewicht des Jods von P. Köthner und E. Aeuer (Ber. d. d. chem. Ges. **37**, 2536. 1904). Die nach mehrern Methoden durchgeführten Versuche führen zu dem Resultat, dass die Konstante des Jods mindestens 126·963 betragen muss (126·936, 126 978, 126·963). Ladenburg fand 126·960, Scott 126·97, Stas (und Marignac) 126·85. *K. Drucker.*

---

55. Über die Löslichkeit des Siliciums im Silber und über eine kristallisierte, in Flussäure lösliche Modifikation von Silicium von H. Moissan und F. Siemens (Ber. d. d. chem. Ges. **37**, 2540. 1904). In Silber löst sich *Si* leichter als in *Zn* und *Pb* (Ref. **51**). Beim Erkalten scheidet es sich aus, dabei entstehen Kristalle, von denen ein Teil in *HF* löslich ist und diese Eigenschaft bei 1200° im H_2- oder N_2-Strom nicht verliert. Bei 1° nehmen 100 Teile *Ag* *p* Teile *Si* auf.

$t°$	970	1150	1250	1470
p	9·22	14·89	19·20	41·46

(Die Verff. scheinen anzunehmen, dass auch im *Ag* zwei Formen des *Si* zu unterscheiden seien. Vielleicht erklärt sich die Erscheinung so, dass diese Annahme unnötig ist, und beim Erkalten zunächst unlösliches, später bei tiefern Temperaturen auch lösliches *Si* ausgeschieden wird. Ref.) *K. Drucker.*

---

56. Über Komplexbildung. II. Pyridinkomplexe von H. Euler (Ber. d. d. chem. Ges. **37**, 2768. 1904). In gleicher Weise wie früher (Ref. **46**) berechnet Verf. Gleichgewichtskonstante komplexer Salze zum Teil aus Löslichkeits-, zum Teil aus Potentialmessungen. Für $AgPy_2NO_3$ findet er:

$$\frac{C_{Ag^{\cdot}} \cdot C^2_{Py}}{C_{AgPy_2^{\cdot}}} = 4.10^{-5}.$$

Die analogen Zahlen sind für $ZnPy_2SO_4$ 2·8.10^{-1}, für $NiPy_2SO_4$ 2·5.10^{-1}, $CdPy_2SO_4$ 1·4.10^{-1}. Die Komplexe sind weniger stabil als die mit Ammoniak gebildeten. *K. Drucker.*

---

57. Zur Kenntnis der Metallnitrosoverbindungen von V. Kohlschütter und M. Kutscheroff (Ber. d. d. chem. Ges. **37**, 3044. 1904). Anschliessend an eine frühere Mitteilung (Ref. **44**) über Komplexerscheinungen in konzentrierten wässerigen $CuCl_2$-Lösungen teilen Verff. mit, dass $CuCl_2$ in Wasser, noch mehr in

Salzsäure, *NO* reichlich absorbiert, und zwar gerade in dem Konzentrationsgebiet, das die abnormen Verhältnisse gezeigt hatte. Aus qualitativen Überführungsversuchen wird geschlossen, dass *NO* an die *Cu*-haltigen Anionen gebunden ist. Dasselbe ergibt sich für Lösungen in Methyl- und Äthylalkohol, Aceton, Ameisensäure, Eisessig. *NO* absorbieren nur die grünen und braunen, nicht die blauen Lösungen. Ferner werden Leitfähigkeitsdaten mitgeteilt. [Bei den nichtwässerigen Lösungen scheint die Lösefähigkeit des Lösungsmittels für *NO* stark mitzuwirken. Ref.] *K. Drucker.*

---

58. Über die Einwirkung arseniger Säure auf frisch gefälltes Eisenhydroxyd von Wilhelm Biltz (Ber. d. d. chem. Ges. **37**, 3138. 1904). Es handelt sich bei der Bunsenschen Reaktion um eine Adsorption. Bei Zimmertemperatur verhalten sich die Gleichgewichtsmengen in der Lösung von As_2O_3 (x) und im Gel (y) nach $y^5 = x$ konst. Bei 100° sind die Gleichgewichtswerte nur wenig verändert. Der Vorgang ist reversibel. Das Ferrihydrathydrosol liess sich nicht an Stelle des Hydrogels zu quantitativen Versuchen verwenden. Das Hydrogel des Aluminiumhydrats adsorbiert As_2O_3 auch, aber schwächer als das Ferrihydrat, noch weniger das Hydrogel der Kieselsäure. Am Schlusse werden Beziehungen zur Toxinneutralisation der Antitoxine besprochen. *K. Drucker.*

---

59. Prüfung der Natur der flüssigen Kristalle mittels elektrischer Kataphorese von G. Bredig und G. v. Schukowsky (Ber. d. d. chem. Ges. **37**, 3419. 1904). Untersucht wurden *p*-Azoxyanisol, Anisaldazin, Kondensationsprodukte von Benzidin, mit Toluylaldehyd und mit Benzaldehyd, endlich Cholesterinpropionat. Die Spannungen bei den kataphoretischen Versuchen betrugen teils 72 Volt, teils waren sie mit Hilfe eines Induktoriums hergestellt und betrugen bis 20000 Volt (Gleichstrom). In keinem Falle konnte die von der Untersuchung von Kolloiden und suspendierten Stoffen her bekannte Klärung beobachtet werden. Verff. glauben daher, dass die flüssigen Kristalle ihre Doppelbrechung nicht der Emulsion oder Suspension in ihnen enthaltener Unreinigkeiten verdanken. *K. Drucker.*

---

60. Über eine Methode zum Nachweis der Tautomerie an flüssigen Substanzen von Rudolf Schenck und E. Ellenberger (Ber. d. d. chem. Ges. **37**, 3445. 1904). Ein Gemisch zweier hylotroper Stoffe, deren Gleichgewicht von der Temperatur abhängt, wird nicht den normalen Wert 2·12 der Eötvösschen Konstanten zeigen, der für jede der beiden reinen Komponenten gilt. Der Temperaturkoeffizient der Oberflächenenergie wird dann im Umwandlungsintervall einen Gang zeigen und entweder ein Minimum oder ein Maximum passieren, je nach der Lage der kritischen Punkte der Komponenten. Die Verff. wenden dieses Prinzip auf Tautomerieerscheinungen an, die nötigen Daten bestimmen sie nach Ramsay und Shields. Dibenzoylaceton zeigt ein Maximum des Temperaturkoeffizienten zwischen 109 und 170°, Acetylaceton ein Minimum bei 70° (der Wert ist beim Siedepunkt noch kleiner als 2·1). Acetessigester hat zwischen 0 und 139° den normalen Wert, dann scheint ein Anwachsen einzutreten, daraus folgt in Übereinstimmung mit andern Eigenschaften, dass bei niederer Temperatur nur die eine (Keto-)Form des Esters vorliegt. Die Versuche sollen fortgesetzt werden.

Wenn nicht beide reine Komponenten normale Koeffizienten zeigen, so verlieren die Schlüsse ihre Eindeutigkeit [und es dürfte hier schwer sein, ohne Zuhilfenahme anderer Prinzipien aus der Oberflächenspannung allein den Zustand zu ermitteln. Ref.].

Die Verff. sprechen Zweifel aus, ob man die Oberflächenenergie der Gemische additiv aus denen der Komponenten berechnen dürfe. Demgegenüber möchte der Ref. bemerken, dass er solche Berechnungen für durchaus zulässig hält, sofern die Komponenten normale Stoffe sind oder, was allerdings kaum vorkommen wird, nachweislich ihre Formel im Gemisch beibehalten. Ein Gegenbeweis ist bis jetzt wenigstens nicht geführt. *K. Drucker.*

---

61. Über die Spaltung des Dijodacetylens von Rudolph Schenck und J. Litzendorff (Ber. d. d. chem. Ges. **37**, 3453. 1904). Die Verff. zeigen, dass der Gleichgewichtszustand für $C_2J_4 \rightleftarrows C_2J_2 + J_2$ in Lösung solchen Konzentrationsverhältnissen entspricht, dass er sich feststellen lassen muss. (Bei 138° sind in Äthylenbromid ca. 9, in Benzol ca. 4 % Tetrajodacetylen gespalten.) Diese Reaktion tritt zugleich mit der Spaltung des Dijodids in Tetrajodid und Kohlenstoff auf ($2C_2J_2 \rightleftarrows C_2J_4 + C_2$) und erschwert deren Untersuchung. Beide Prozesse sind stark lichtempfindlich. Die Verff. bestimmen ferner die Geschwindigkeit der letzterwähnten Reaktion in verschiedenen Medien und finden sie von der ersten Ordnung. Da aber die Umwandlung unter Abscheidung von Kohle erfolgt und die Verff. sogar aus der Kohlenmenge den Umsatz berechnen, ohne das Verhältnis zwischen der Reaktionsgeschwindigkeit in der Lösung und der Abscheidungsgeschwindigkeit festzustellen, so fehlt einem wesentlichen Teile der von den Verff. gezogenen Schlüsse die tatsächliche Begründung. *K. Drucker.*

---

62. Reaktionen von Salzen in nichtwässerigen Lösungen von Alex. Naumann (Ber. d. d. chem. Ges. **37**, 3600. 1904). Es werden Reaktionen in Äthylacetat, sowie Löslichkeitsverhältnisse mitgeteilt. In dieser Hinsicht zeigt sich keine zweifellose Parallelität mit der Additionsfähigkeit der Salze, einige Ausnahmen sind ganz eklatant, so sollen sich $CdCl_2$, CdJ_2, $Cd(NO_3)_2$ lösen, $CdBr_2$ nicht. Von quantitativen Daten finden sich folgende. Die bei 18° gesättigte Lösung enthält 1 g Salz in a g Ester und hat das spez. Gewicht d_4^{18}.

	$HgCl_2$	$CuCl_2$
a	3·5	249
d_4^{18}	1·110	0·9055

K. Drucker.

---

63. Über neue Bildungsweisen kolloidaler Lösungen und das Verhalten derselben gegen Baryumsulfat von L. Vanino und F. Hartl (Ber. d. d. chem. Ges. **37**, 3620. 1904). Aspergillus oryzae reduziert Goldchlorid zu kolloidalem Golde. Reines $BaSO_4$ fällt Kolloide, wenn es mit ihnen geschüttelt wird. Die Verff. glauben, dass hier ein rein mechanischer Effekt vorliegt. *K. Drucker.*

---

64. Reaktionen von Salzen in nichtwässerigen Lösungen von Alex. Naumann (Ber. d. d. chem. Ges. **37**, 4609. 1904). Wie früher (Ref. **62**) wurde jetzt Pyridin studiert. Quantitatives wird nicht mitgeteilt. *K. Drucker.*

---

65. Über Löslichkeit und Zersetzlichkeit von Doppelsalzen in Wasser. III. Mitteilung von E. Rimbach (Ber. d. d. chem. Ges. **37**, 461. 1904). Die neuen Studien betreffen Doppelsalze des Uranyls. Die umfangreichen Löslichkeitsbestimmungen und die aus diesen gezogenen Schlüsse müssen im Original nachgesehen werden. Zur Untersuchung kamen die Doppelchloride mit *K*, NH_4, *Rb*, *Cs*, $C(NH_3)_4$, $C(C_2H_5)_4$, die Doppelnitrate mit *K*, NH_4, *Rb*, *Cs*, Doppelsulfate mit *K*, NH_4, Hydroxylamin, das *Na*-Doppelchromat, *K*-Doppelarseniat, die *K*- und NH_4- Doppelpropionate, Doppelbutyrat und -valerat mit *K*.

Besonders wichtig ist das Ergebnis, dass die Doppelchloride und -sulfate in Wasser weniger stark in die komponierenden Salze gespalten sind als die Doppelnitrate. *K. Drucker.*

---

66. Über kolloidale Silbersalze von C. Paal und Franz Voss (Ber. d. d. chem. Ges. **37**, 3862. 1904). Mit Anwendung der Protalbin- und der Lysalbinsäure (Ref. **36**) konnten die Verff. feste kolloidale Silbersalze darstellen. Die Kolloidlöslichkeit blieb infolge des Gehalts an Eiweissstoff sehr lange erhalten. Dargestellt wurden Carbonat, Sulfid, Chlorid, Bromid, Jodid. *K. Drucker.*

---

67. Saure Nitrate. Studien über die Löslichkeit der Salze. XIII. von E. Groschuff (Ber. d. d. chem. Ges. **37**, 1486. 1904). Verf. hat folgende Salze dargestellt: $H_2NH_4(NO_3)_3$, $HNH_4(NO_3)_2$, $H_2K(NO_3)_3$, $HK(NO_3)_2$. Von diesen bestimmt er die Existenzgebiete, indem er Schmelz- und Übergangspunkte, sowie Löslichkeiten in HNO_3 und H_2O feststellt. Die Beständigkeit der sauren Salze in Berührung mit Wasser ist, wie zu erwarten, gering. *K. Drucker.*

---

68. Physikochemische Untersuchungen der Kampfocarbonsäure, ihrer Salze, Ester und Estersalze. II. von J. W. Brühl und H. Schröder (Ber. d. d. chem. Ges. **37**, 3943. 1904). Im Anschlusse an frühere Untersuchungen (Ref. **52**) werden spektrochemische Messungen vorgenommen. Die Lösungen der Ester im zugehörigen Alkohol bei Gegenwart des *Na*-Alkylats zeigen enorme Dispersion zwischen $H\alpha$ und $H\gamma$, diese ist zu erklären durch Übergang nichtkonjugierter Doppelbindungen in konjugierte. Methyl- und Äthylalkohol zeigen eine Verdünnungsabhängigkeit der Dispersion, Amylalkohol nicht. Bei höhern Konzentrationen stimmen alle drei Medien überein, dort kommt also dem Estersalzradikale dieselbe Konstitution zu, der Amylalkohol vermag diese mit der Verdünnung nicht wesentlich zu ändern, die niedern Alkohole verhalten sich als Lösungsmittel von grosser Medialenergie (Brühl) anders [was nach ihrem sonstigen Verhalten und ihren stöchiometrischen Eigenschaften durchaus verständlich ist. Ref.]. Die in Alkoholen gelösten Estersalze sind als Enolformen aufzufassen. *K. Drucker.*

---

69. Über Sauerstoffentziehung durch Platin von E. Goldstein (Ber. d. d. chem. Ges. **37**, 4147. 1904). Wenn die *Pt*-Kathode einer Geisslerschen Röhre intensiv glüht, so tritt unter dem Stromdurchgange eine starke Oxydation ein, falls Sauerstoff zugegen ist. Das Oxydationsprodukt sitzt nicht auf der Kathode, sondern bildet einen Überzug auf dem Glase, wie bereits bekannt ist.

K. Drucker.

Die anodische Auflösung von Wasserstoff und seine Passivität.

Von

O. Sackur.

(Mit 6 Figuren im Text.)

Nernst und Merriam haben gezeigt, dass sich die Stärke des Reststromes in vielen Fällen aus der Diffusionsgeschwindigkeit des Depolarisators berechnen lässt[1]). Dann ist gemäss der Nernstschen Theorie die Geschwindigkeit der Depolarisation gross gegen die der Diffusion. Merriam beobachtete jedoch sehr merkwürdige Erscheinungen bei der Anwendung von Wasserstoff als anodischen Depolarisator, d. h. bei der Bestimmung des Reststromes in der Kette:

$$Pt_{\text{beladen mit } H_2} \mid H_2SO_4 \mid Pt_{\text{beladen mit } H_2},$$

wenn die Pt-Anode nur eine kleine Oberfläche hatte. Er erkannte, dass die anodische Auflösung von Wasserstoff, also der Vorgang, der von der Molekel H_2 zum Ion $H^{\cdot}$ führt und den Stromdurchgang unterhalb der Zersetzungsspannung ermöglicht, nicht rasch gegen die Diffusion des gelösten Wasserstoffs zur Anode hin verläuft. Auf Veranlassung von Herrn Prof. Nernst habe ich den Versuch übernommen, die Natur und Geschwindigkeit dieses Anodenvorganges durch weitere Experimente aufzuklären.

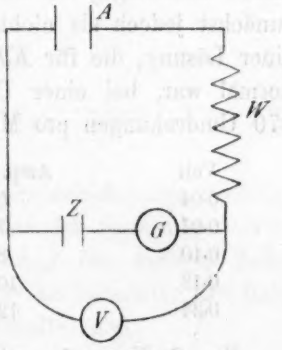


Fig. 1.

Die benutzte Versuchsanordnung war im wesentlichen der von Merriam (loc. cit.) benutzten ähnlich; sie wird durch die Fig. 1 erläutert. Als Stromquelle diente ein Akkumulator A, in dessen Stromkreis ein regulierbarer Widerstand W — ein Stöpselrheostat von Hartmann und Braun —, das Galvanometer G und

[1]) Diese Zeitschr. **53**, 235 (1905); vergl. Merriam, Inaug.-Dissert. Göttingen 1906.

die Zersetzungszelle Z geschaltet ist. Das Galvanometer besteht aus einem Millivoltmeter von Siemens und Halske mit einem innern Widerstand von 110 Ohm, welches die Ablesung von $0{\cdot}9.10^{-7}$ Ampère gestattet und durch einen Nebenschluss von bekanntem Widerstand beliebig unempfindlicher gemacht werden kann. Die Zersetzungszelle stellt ein zylindrisches Gefäss von etwa 300 ccm Inhalt dar, durch dessen Gummistopfen ein grosses platiniertes Blech, eine kleine Pt-Spitze, die mit Hilfe eines Heissluftmotors in Rotation versetzt werden kann, und ein Gaszuleitungsrohr geführt ist. Die zwischen den beiden Elektroden herrschende Spannung, die durch Stöpselung des Widerstandskastens beliebig variiert werden kann, wird mit einem Voltmeter V gemessen, welches die Ablesung von 0·02 Volt gestattet. Der im Galvanometer G eintretende Spannungsverlust, der ja nie mehr als einige Millivolt betragen kann, wurde stets vernachlässigt.

Beim Anlegen einer Spannung, die kleiner als die Zersetzungsspannung ist, kann in der Zelle Z im Maximum eine Stromstärke entstehen, welche durch die Diffusionsgeschwindigkeit des depolarisierenden Stoffes zur Pt-Spitze hin bedingt ist. Um mich über die zu erwartende Grössenordnung zu orientieren, habe ich zunächst einen Versuch von Merriam mit einem Stoffe von bekanntem Diffusionskoeffizienten und grosser Depolarisationsgeschwindigkeit, nämlich mit einer Lösung von Jod, wiederholt. Es müsste dann bei Spannungen von 0·1 bis etwa 1·0 Volt und konstanter Rührgeschwindigkeit die Stromstärke unabhängig von der angelegten Spannung sein. Dies erwies sich zunächst jedoch als nicht richtig, wie die folgende Versuchsreihe mit einer Lösung, die für KJ 0·025-normal und für J_2 0·0009 äquivalent normal war, bei einer Umdrehungsgeschwindigkeit der Kathode von 270 Umdrehungen pro Minute zeigt.

Volt	Amp. . 10^{-5}	Volt	Amp. . 10^{-5}
0·04	5·1	0·40	12·6
0·07	7·1	0·50	13·0
0·10	8·7	0·58	13·8
0·18	10·8	0·68	14·8
0·34	12·1	0·81	16·6

Fig. 2, Kurve 1 enthält die graphische Darstellung (Volt = Abszisse, Amp. = Ordinate); die Kurve steigt zuerst steil, dann langsam, jedoch stetig, um bei Annäherung an den Zersetzungspunkt stärker anzusteigen.

Als Ursache dieser Abweichung von der Theorie erwies sich der Luft-, bzw. Sauerstoffgehalt der Lösung. Der gelöste Sauerstoff wirkt

ebenso wie das Jod depolarisierend auf den abgeschiedenen Wasserstoff; dies beweist folgende Versuchsreihe mit einer 0·1-norm. lufthaltigen KJ-Lösung bei Abwesenheit von freiem Jod.

Volt	Amp. $.10^{-5}$
0·10	0·43
0·35	0·48
0·52	1·1
0·69	9·8
0·81	20·6

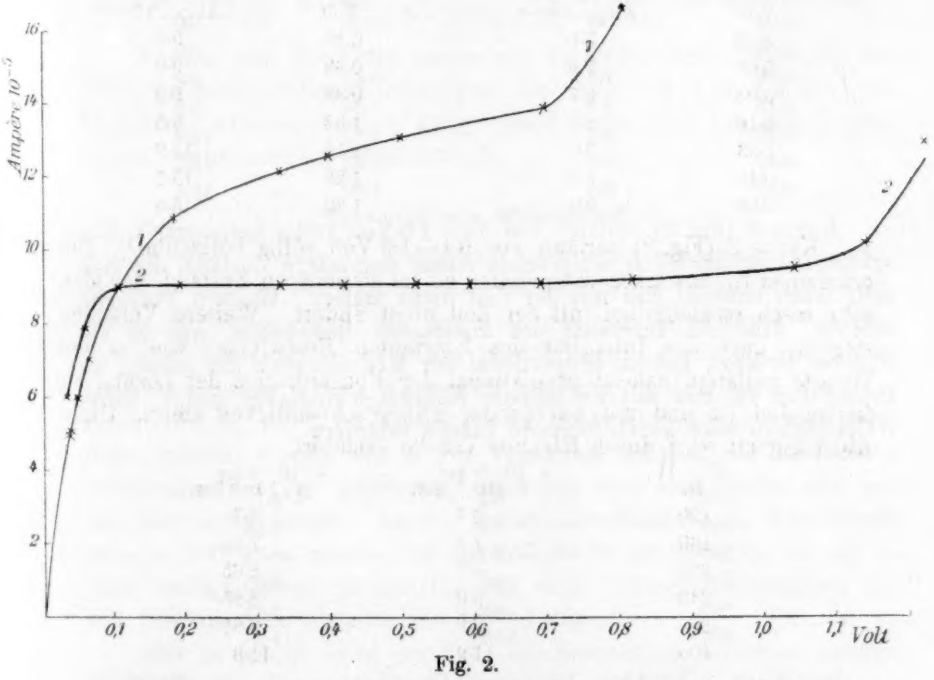


Fig. 2.

Die Stromstärke, und daher auch die Depolarisationsgeschwindigkeit durch gelösten Sauerstoff, steigt stark mit der Spannung. Wird der Sauerstoff der Lösung durch die Auflösung von einigen Zentigrammen Natriumsulfit weggefangen, so wird die Intensität des Reststromes bedeutend verringert, wie folgende Tabelle zeigt.

0·35 Volt	0·04 . 10^{-5} Amp.
0·52	0·08
0·69	2·0

Zur Herstellung von praktisch sauerstofffreien Jodlösungen erwies es sich als bequem, die lufthaltigen Jodkaliumlösungen mit Paraffinöl zu überschichten und dann durch Auflösen von festem Na_2SO_3 von

Sauerstoff zu befreien. Dann wurden einige Kubikzentimeter ausgekochter konzentrierter KJ_3-Lösung hinzugefügt. Die Konzentration der Lösung an Jod wurde nach Beendigung des Versuchs durch Titration mit Thiosulfat festgestellt. Auf diese Weise gelang es, der Theorie entsprechend, einen völlig von der Spannung unabhängigen Reststrom zu erzielen, wie die folgende Tabelle zeigt.

Konzentration der Lösung 0·025-norm. *KJ*, 0·00050-norm. *J* (0·0635 mg im ccm) Rührgeschwindigkeit = 240.

Volt	Amp. . 10^{-5}	Volt	Amp. . 10^{-5}
0·04	5·9	0·59	9·0
0·06	7·9	0·69	9·0
0·08	8·7	0·82	9·2
0·18	9·0	1·04	9·5
0·33	9·0	1·15	11·2
0·42	9·0	1·22	13·5
0·52	9·0	1·30	15·5

Kurve 2 (Fig. 2) verläuft von 0·1—1·0 Volt völlig horizontal[1]). Die erhaltenen Stromstärken entsprechen einem stationären Zustand, der sich sehr rasch einstellt und mit der Zeit nicht ändert. Weitere Versuche zeigten, dass die Intensität des konstanten Reststroms, wie es die Theorie verlangt, nahezu proportional der Konzentration der Lösung an freiem Jod ist und mit wachsender Rührgeschwindigkeit steigt. Diese Abhängigkeit wird durch folgende Tabelle erläutert.

R.	i . 10^{-5} gef.	i . 10^{-5} ber.
120	6·7	6·7
160	7·6	7·56
220	8·7	8·65
240	9·0	8·95
300	9·9	9·81
400	11·2	11·3

Die Werte i . 10^{-5} ber. sind nach der Gleichung $i = i_0 . R^{0·425}$ berechnet worden, worin R die Rührgeschwindigkeit bedeutet. Brunner[2]) hatte bei seinen Versuchen empirisch gefunden, dass die Diffusionsgeschwindigkeit der 0·66 ten Potenz der Rührgeschwindigkeit proportional ist; nach Nernst und Merriam hat dieser Koeffizient den Wert 0·6. Die von mir erhaltene niedrigere Zahl 0·425 ist wohl auf die Verschiedenartigkeit der räumlichen Anordnung zurückzuführen. Die von mir verwendete *Pt*-Spitze war nicht platiniert, hatte eine Länge von

[1]) Die Zahlenwerte der Kurven 1 und 2 sind nicht vergleichbar, weil die Versuche in zwei Gefässen mit verschiedenen Dimensionen ausgeführt wurden.

[2]) Diese Zeitschr. **47**, 57 (1904).

11 mm und eine Oberfläche von 0·13 qcm. Sie bildete einen Winkel von 135° mit der Drehungsachse.

Bedeutet D den Diffusionskoeffizienten für Jod in Tagen, O die Elektrodenoberflächen, c die Konzentration der Jodlösung in g/ccm, α das elektrochemische Äquivalent des Jods, so ergibt sich die Dicke d der Diffusionsschicht für die kleinste Rührgeschwindigkeit von 120 Umdrehungen zu:

$$d = \frac{D.O.c}{i.\alpha.86400} = \frac{0{\cdot}6.0{\cdot}13.0{\cdot}63.10^{-4}}{6{\cdot}7.10^{-5}.1{\cdot}3142.10^{-3}.86400} = 6{\cdot}46.10^{-4}\,\text{cm}.$$

Nernst und Merriam hatten aus Versuchen mit Silbernitrat bei etwas grösserer Rührgeschwindigkeit den Wert von d zu $7{\cdot}6.10^{-4}$ cm berechnet; selbstverständlich hängt dieser Zahlenwert von den Dimensionen der rotierenden Elektrode ab.

Versuche mit Wasserstoff.

In einer ständig an Wasserstoff gesättigten verdünnten Schwefelsäure, in welcher die Spitze Anode ist, musste die Intensität des Reststroms bei Spannungen, die unterhalb des zur Entwicklung von gasförmigem Sauerstoff notwendigen Wertes liegen, durch die zur Anode hindiffundierende Menge Wasserstoff bestimmt werden, wenn die Oxydation des H_2 rasch im Verhältnis zu seiner Diffusion vor sich geht. Dann müsste, ebenso wie in den Versuchen mit Jod, die Stromstärke unabhängig von der angelegten Spannung sein und dürfte sich mit der Zeit nicht ändern. Ist der Diffusionskoeffizient des Wasserstoffs etwa $= 3{\cdot}75$[1]), so müsste, da die Löslichkeit bei 20° etwa 1·6 mg im Liter beträgt, diese Stromstärke bei einer Rührgeschwindigkeit von 400 Umdrehungen etwa $= 265.10^{-5}$ betragen.

Dies ist jedoch nicht der Fall; bei Anwendung derselben blanken *Pt*-Spitze als Anode beträgt der Strom etwa nur den 100. Teil dieser Grösse; er ist ferner ziemlich unabhängig von der Rührgeschwindigkeit und ändert sich mit der Zeit derart, dass er nach Einschaltung einer konstanten Spannung zunächst rasch, dann langsam sinkt. Ein stationärer Zustand wird auch nach Verlauf von mehrern Stunden nicht erreicht. Je grösser die angelegte Spannung ist, um so rascher geht diese zeitliche Änderung vor sich. Die Stärke des Stroms ist in hohem Masse von der Vorgeschichte der Elektrode abhängig, d. h. davon, ob diese vorher anodisch oder kathodisch polarisiert wurde. Die absoluten Zahlenwerte sind schlecht oder überhaupt nicht reproduzierbar. Aus

[1]) Hüfner, Diese Zeitschr. **27**, 227 (1898).

alle dem folgt, dass die Stromstärke nicht durch die Diffusion bedingt ist, sondern durch die Langsamkeit der Reaktion an der Elektrodenoberfläche, d. h. der anodischen Auflösung von Wasserstoff.

Um die Stärke des Reststromes zu vergrössern, benutzte ich als Anode ein blankes *Pt*-Blech von 1·32 qcm Oberfläche, welches mehrere Tage lang mit gasförmigem Wasserstoff zum Zwecke der Sättigung behandelt wurde. Zur Verwendung kam elektrolytisch aus Kalilauge entwickelter Wasserstoff, der über erhitztem Palladiumasbest von Sauerstoff befreit wurde, also völlig rein war. Durch die Lösung wurde ein stetiger Strom dieses Wasserstoffs geleitet. Um den Einfluss der Zeit möglichst zu eliminieren und die Einzelwerte vergleichbar zu machen, wurde die Stromstärke bei den nun folgenden Versuchen je eine halbe Minute nach Einschaltung der Spannung abgelesen; diese selbst wurde nach erfolgter Ablesung kontinuierlich gesteigert. Auf diese Weise wurden folgende Versuchsreihen in 0·2-norm. H_2SO_4 erhalten.

R. = *O*		136		255
0·05 Volt	14·7 . 10^{-5} Amp.	20·0 . 10^{-5} Amp.	19·0 . 10^{-5} Amp.	20·0 . 10^{-5} Amp.
0·10	23·1	46·2	43·2	47·5
0·20	22·0	86·0	83·0	90·4
0·34	22·0	112	102	127·5
0·42	23·1	130	130	158
0·67	24·2	140	143	155
0·80	23·1	102	114	106
1·00	20·0	17·1	19·8	
1·18	10·15	5·5		
1·38	2·1	4·0		
1·55	2·0	3·0		

Fig. 3 stellt die ersten beiden Versuchsreihen graphisch dar. Wird nicht gerührt, ist also die Diffusionsgeschwindigkeit sehr gering, so ist der Kurvenverlauf zunächst normal. Zwischen 0·1 und 0·8 Volt ist die Stromstärke angenähert konstant und offenbar bedingt durch die geringe Diffusionsgeschwindigkeit des Wasserstoffs. Oberhalb 0·8 Volt tritt allerdings ein auffälliger Rückgang der Stromstärke ein. Wird die Lösung gerührt, so wächst der Strom zunächst sehr stark bis zu etwa 0·7 Volt, um bei weiterer Steigerung der angelegten Spannung rapide zu sinken (dieselbe Form der Stromkurve hatte auch Merriam loc. cit. erhalten); der Einfluss der Tourenzahl ist in allen Teilen der Kurve gering. Aus alle dem folgt, dass bei genügend starker Rührung nicht die Diffusion, sondern die Reaktion an der Anode für die Geschwindigkeit des Gesamtvorganges massgebend ist. Diese Reaktion erleidet bei höherer Spannung offenbar eine starke Hemmung.

Bei den Versuchen, bei welchen die Lösung nicht gerührt wurde, änderte sich die Stromstärke in dem Gebiet, in welchem die Kurve horizontal verläuft, mit der Zeit nicht oder nur sehr wenig, während sie bei steigender Spannung rasch abnimmt. Dies zeigt die folgende Tabelle, in welcher die Werte der ersten Kolumne $^1/_4$ Minute nach Ein-

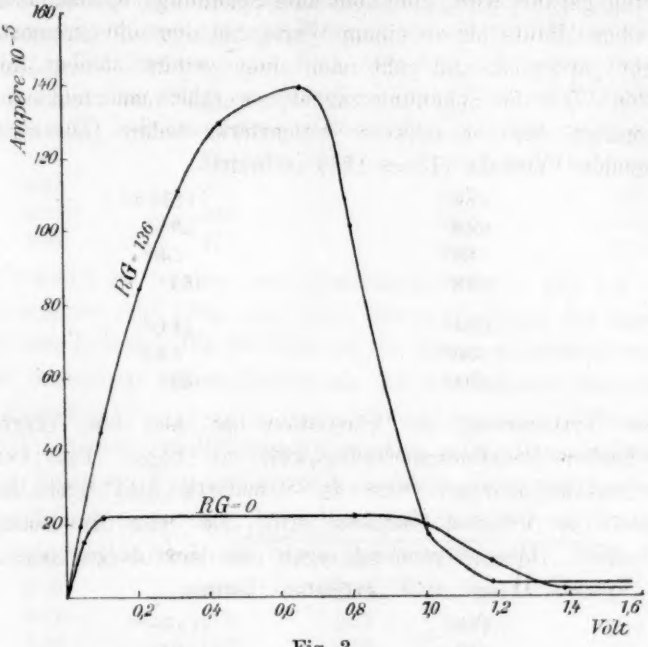


Fig. 3.

schaltung der betr. Spannung, die folgenden je $^1/_2$ Minute später abgelesen wurden.

	$i \cdot 10^{-5}$ nach				
Volt	$^1/_4$ Min.	$^3/_4$ Min.	$1^1/_4$ Min.	$1^3/_4$ Min.	Diff. %
0·30	31·4	29·6	29·6	30·4	3
0·55	30·4	29·5		30·0	1
0·80	29·4	27·3	26·2	26·2	11
1·00	27·3	25·0	25·2	23·3	15
1·14	25·2	16·4	14·2	13·0	48
1·21	14·4	9·1	7·65	6·75	53
1·30	7·5	4·35	3·60	3·15	58
1·38	5·1	2·55	2·04	1·80	65
1·48	4·2	1·86	1·44	1·23	72
1·53	2·16	1·50	1·20	1·14	52
1·58	3·60	2·04	1·62	1·50	58
1·65	6·30	3·75	3·00	2·64	60
1·70	7·15	9·30	7·20	6·30	

Die letzte Spalte zeigt, dass die prozentische Abnahme mit der Zeit von 0·8 Volt an mit steigender Spannung stark zunimmt. Diese zeitliche Änderung tritt also nur dann in Erscheinung, wenn die Diffusion nicht mehr die Stromstärke bedingt.

Sehr auffällig ist die folgende Erscheinung: Legt man, während die Lösung gerührt wird, eine konstante Spannung an, steigert sie nach einer halben Minute bis zu einem Werte, bei dem die Stromstärke nur noch sehr gering ist, und geht nach einer weitern halben Minute auf den ersten Wert der Spannung zurück, so erhält man nicht die anfängliche, sondern eine viel stärkere Stromstärke wieder. Dies wird durch die folgenden Versuche (R. = 136) erläutert.

Volt	$i \cdot 10^{-5}$
0·48	53·5
1·38	3·8
0·48	153
0·34	51·0
1·38	4·1
0·34	102

Eine Verringerung der Polarisation hat also eine Vergrösserung der anodischen Reaktionsgeschwindigkeit zur Folge. Dies kann nicht zur Beobachtung gelangen, wenn die Stromstärke nicht durch diese, sondern durch die Diffusion bestimmt wird, also wenn die Lösung nicht gerührt wird. Dementsprechend ergab ein dem obigen analog angestellter Versuch in der nicht gerührten Lösung:

Volt	$i \cdot 10^{-5}$
0·34	22·8
1·38	2·5
0·34	22·3
1·38	2·0
0·34	22·3

Versuche an platiniertem Platin.

Um weiteres Tatsachenmaterial herbeizuschaffen, habe ich Versuche mit einer platinierten Spitze (von 0·13 qcm Oberfläche) angestellt, bei der schon Merriam eine bessere Annäherung an den von ihm erwarteten Stromverlauf gefunden hatte. Dementsprechend ergab sich, dass an ihr die Stromstärken viel grösser sind als an der blanken Spitze, jedoch immer noch kleiner als sie aus der Diffusionsgeschwindigkeit berechnet werden können. Die beiden charakteristischen Erscheinungen, die Abnahme der Stromintensität bei konstanter Spannung mit der Zeit und der starke Stromsturz oberhalb 1·0 Volt sind ebenfalls vorhanden, jedoch

nicht ganz so stark ausgeprägt wie am blanken Platin. Sie treten um so weniger hervor, je besser die Elektrode platiniert ist.

Von den zahlreichen ausgeführten Versuchsreihen sei zur Erläuterung die folgende erwähnt, die bei einer Rührgeschwindigkeit von 150 Umdrehungen pro Minute mit einer sehr gut platinierten Spitze angestellt wurde. Die Stromstärke wurde wiederum alle halbe Minuten nach Anlegung der Spannung abgelesen.

Volt	$i \cdot 10^{-5}$	Volt	$i \cdot 10^{-5}$
0·10	35·1	1·01	15·0
0·20	43·7	1·10	3·3
0·30	47·7	1·35	5·4
0·45	47·7	1·50	5·0
0·64	48·0	1·63	15·6
0·82	47·7	1·74	51·0

Wiederum ist in dem charakteristischen Gebiet von 1·0—1·5 Volt die Stromstärke sehr klein und steigt erst in der Nähe des Zersetzungspunktes der Lösung. Bis 0·8 Volt ist der Strom annähernd unabhängig von der Spannung, jedoch kleiner, als aus der Diffusion berechnet wird (siehe Seite 645).

Den Einfluss der Rührgeschwindigkeit zeigt folgende Tabelle (die benutzte Elektrode war weniger gut platiniert als vorher):

		$i \cdot 10^{-5}$		
Volt	R. = 90	140	135	270
0·10	18·8	23·1	26·9	27·3
0·17	17·8	22·7	26·0	25·6
0·28	16·8	20·6	23·1	23·5
0·40	17·2	21·4	25·2	25·2
0·50	17·1	21·6	23·5	25·5
0·65	16·8	20·6	21·0	24·8
0·76	15·7	17·2	17·8	21·0

Die Stromstärke steigt mit wachsender Rührgeschwindigkeit; demnach ist sie sicherlich nicht von der Diffusionsgeschwindigkeit unabhängig. Da sie aber weit unter dem aus letzterer berechneten Wert zurückbleibt, so können wir schliessen, dass an platiniertem Platin bei anodischer Polarisation bis zu 0·8 Volt die Geschwindigkeit der Oxydation des H_2 von derselben Grössenordnung ist wie seine Diffusionsgeschwindigkeit; sie ist jedenfalls bedeutend grösser als an blankem Platin.

Während sich bei allmählichem Steigern der angelegten Spannung eine ungefähre Unabhängigkeit der Stromstärke von dieser wenigstens in einem gewissen Bereich gezeigt hatte, trifft dies nicht mehr zu,

wenn man vor dem jedesmaligen Vergrössern der Spannung den äussern Stromkreis unterbricht und die Elektroden kurz schliesst. Dies zeigen die folgenden Versuchsreihen, in denen nach dem Anlegen der Spannung je vier Ablesungen vorgenommen, und die Elektroden dann kurz geschlossen wurden.

Volt	$i \cdot 10^{-5}$			
	½ Min.	1 Min.	1½ Min.	2 Min.
R. = 145:				
0·20	34·6	33·1	33·6	31·5
0·38	41·6	39·8	38·2	37·8
0·55	46·6	43·6	42·0	40·9
0·65	50·0	45·8	44·2	43·0
0·80	55·5	48·2	45·4	44·1
R. = 170:				
0·20	38·8	36·6	35·4	32·6
0·38	47·5	45·0	42·0	39·8
0·55	52·5	49·1	48·2	43
0·65	59·2	55·0	52·5	48·7
0·80	63·0	54·5	50·4	47·9
R. = 250:				
0·20	42·0	38·0	35·6	34·6
0·38	48·6		44·5	43·7
0·55	53·3	50·8	48·7	47·8
0·65	59·2	55·5	52·9	51·6
0·80	60·0		50·4	48·7

Diese Versuche zeigen, dass die Stromstärke mit der Spannung stetig wächst, wenn diese nach vorherigem Kurzschluss angelegt wird. Ferner ergibt ein Vergleich mit der vorherigen Tabelle, dass bei gleichen Spannungen und Rührgeschwindigkeiten die Stromstärken viel grösser sind als bei den Versuchen, bei denen die Spannung kontinuierlich gesteigert wurde. Der Unterschied kann nur durch die Verschiedenheit der Oxydationsgeschwindigkeit verursacht sein, da die Diffusionsgeschwindigkeiten in beiden Fällen gleich sind. Die erstere ist daher grösser, wenn die Anode vorher mit der Kathode kurz geschlossen war, d. h. sich auf dem Nullpotentialwert befand, als wenn sie vorher anodisch polarisiert wird. Anodische Polarisation verlangsamt also die Ionenbildung. Dieses Ergebnis ist nicht neu, sondern ist schon aus dem Sinken der Stromstärke bei wachsender Spannung am blanken Platin gefolgert worden. Es erklärt gleichzeitig zwanglos die Abnahme der Stromintensität bei unveränderter Spannung mit der Zeit.

Gegen diese Schlussweise kann jedoch ein Einwand erhoben wer-

den. Die Verminderung der Stromstärke brauchte nicht durch eine Abnahme der Ionenbildungsgeschwindigkeit erklärt zu werden, sondern könnte durch die Vergrösserung des elektrischen Widerstandes, also die Bildung einer schlechtleitenden Übergangsschicht an der Grenzfläche Metall-Elektrolyt verursacht sein; dann müsste man eine anodische Oxydation des Platins zu einem schlechtleitenden Platinoxyd annehmen.

Um diese Möglichkeit experimentell zu prüfen, bediente ich mich einer Versuchsanordnung, welche die gleichzeitige Bestimmung der Stromstärke und des Widerstandes der Zersetzungszelle gestattet. Die mir von Herrn Nernst vorgeschlagene Schaltung wird durch die nebenstehende Skizze erläutert.

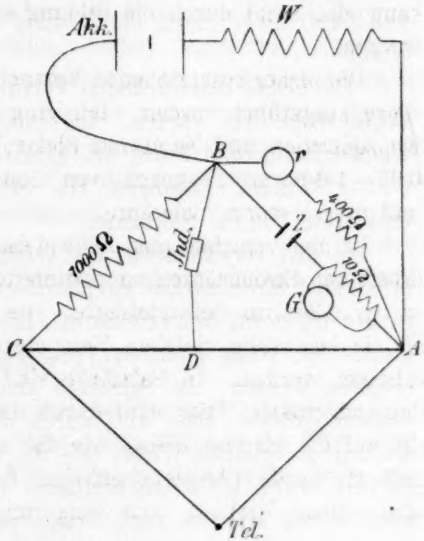


Fig. 4.

AC stellt die Wheatstonesche Brücke dar, mit dem Schleifkontakt D. CB ist ein Vergleichswiderstand von 1000 Ohm. Im Zweig AB liegt die Zelle Z und ein Widerstand von 10 Ohm, zu welchem das Galvanometer G mit dem innern Widerstand von 110 Ohm im Nebenschluss liegt. Das Induktorium I liegt zwischen B und D, das Telephon zwischen A und C. Die Stromzuführung zur Zelle Z ist unverändert wie oben (siehe Fig. 1), mit dem Unterschiede, dass vor das Voltmeter V, das einen innern Widerstand von 207 Ohm hat, ein Widerstand von 400 Ohm geschaltet ist, zu dem Zwecke, den Widerstand in dem Nebenschluss gross gegen den zwischen A und B liegenden zu machen[1]).

Der Gang des Versuches war der folgende: Es wurde zwischen A und B eine Spannung von 0·4 Volt angelegt und die Stromstärke nach $^1/_2$ Minute abgelesen, während die Elektrode (platinierter Pt-Draht) gerührt wurde. Dann wurde das Induktorium eingeschaltet und der Widerstand zwischen A und B zu 22·3 Ohm bestimmt. Durch die Auflagerung des Wechselstromes ändert sich die Stromstärke nicht merklich; höchstens wäre eine sehr geringe Zunahme zu verzeichnen. Hier-

[1]) Vergl. Haagn, Diese Zeitschr. **23**, 92 (1896).

auf wurde die Spannung zwischen A und B durch Verringerung von W_1 um 1 Volt gesteigert, dadurch sank die Stromstärke auf etwa den 20. Teil ihres Wertes. Trotzdem wurde der Widerstand völlig unverändert zu 22·3 Ohm gefunden. Der innere Widerstand der Zelle Z betrug also $22{\cdot}3 - 10 = 12{\cdot}3$ Ohm und hatte sich während des Stromsturzes, wenn überhaupt, um weniger als 0·1 Ohm, d. h. um weniger als 1 % geändert. Das Sinken der Stromstärke bei steigender Spannung kann also nicht durch die Bildung eines Übergangswiderstandes erklärt werden.

Die bisher beschriebenen Versuche waren alle in 0·2-norm. Schwefelsäure ausgeführt worden. Ich ging nun dazu über, den Einfluss von Konzentration und Natur des Elektrolyten festzustellen. Hierzu dienten 0·01—1·0-norm. Lösungen von Schwefelsäure, 0·1-norm. Natronlauge und etwa 1-norm. Salzsäure.

In den verschiedenen Schwefelsäuren und in Natronlauge sind die erhaltenen Stromstärken an platiniertem Platin quantitativ dieselben wie in der 0·2-norm. Schwefelsäure. Die Abweichungen sind nicht grösser, als sie bei völlig gleichen Versuchsbedingungen mit derselben Lösung erhalten werden. In Salzsäure sind jedoch die Stromintensitäten bedeutend grösser. Dies wird durch die folgende Versuchsreihe bewiesen, die auf die gleiche Weise, wie die auf Seite 649 wiedergegebene, ausgeführt wurde (Anodenoberfläche 0·13 qcm, R. = 180, Ablesungen aller halben Minuten nach Steigerung der Spannung).

Volt	$i \cdot 10^{-5}$
0·02	54
0·08	147
0·16	167
0·55	100
0·71	88
0·90	102
1·01	191
1·11	285

Die Stromstärke sinkt zwar auch mit steigender Spannung, doch kann von einem plötzlichen Stromsturz, wie in der schwefelsauren Lösung, nicht mehr die Rede sein. Die angegebenen Werte entsprechen ebenfalls keinem stationären Zustande, sondern nehmen mit der Zeit langsam ab.

Da die Diffusionsgeschwindigkeit der Wasserstoff in salzsaurer und schwefelsaurer Lösung die gleiche ist, so ergibt sich, dass seine Ionenbildungsgeschwindigkeit von der Natur des Anions abhängig ist.

Schliesslich sei noch ein weiterer Unterschied im Verhalten der beiden Lösungen erwähnt. Unterbricht man in der schwefelsauren oder alkalischen Lösung den Strom und misst die Potentialdifferenz zwischen der Spitze und der grossen Elektrode, die als konstante Wasserstoffelektrode aufzufassen ist, mit dem Millivoltmeter und einem davorgelegten Widerstand von 100000 Ohm, so schlägt das Millivoltmeter nicht aus. Es ist daher keine anhaltende Polarisation eingetreten, und die Spitze hat während des Stromdurchganges keine merklichen Mengen des entladenen Sauerstoffs aufgenommen. Anders dagegen in salzsaurer Lösung; hier tritt eine deutliche Nachpolarisation bis zu einigen Zehntelvolt auf, deren Grösse natürlich von der der vorher angelegten Spannung abhängt. Die Platinspitze hat daher merkliche Mengen von Chlor aufgenommen, deren Anwesenheit das Potential der Spitze erhöht. Der Unterschied ist jedoch nur ein quantitativer, indem die von der Spitze aufgenommenen Mengen Sauerstoff so gering sind, dass sie sich bei der benutzten relativ unempfindlichen Versuchsmethode der Beobachtung entziehen.

Theoretischer Teil.

Wasserstoff zeigt bei der anodischen Auflösung das typische Verhalten der Passivität, d. h. er erscheint edler, als er es bei reversibler Auflösung oder Abscheidung ist. Für jede elektrolytische Zelle gilt die Gleichung:

$$I = \frac{E - E'}{W},$$

in der E die angelegte Spannung, E' die elektromotorische Gegenkraft oder Polarisation bedeutet. Da I, E und W in meinen Versuchen bekannt sind, so kann E', die Polarisation oder das passive Potential des Wasserstoffs, gegenüber der konstanten Wasserstoffelektrode berechnet werden; $-E' = -E + IW$. Für $E = 1{\cdot}5$, $I = 6.10^{-5}$, $W = 12{\cdot}3$ (siehe Seite 652) ist E' nahezu $= -1{\cdot}5$ Volt. Wasserstoff kann also um fast 1·5 Volt edler erscheinen als seinem elektrolytischen Lösungsdrucke entspricht, und rückt damit in die Reihe der am stärksten passivierbaren Elemente. Da, wie oben mehrfach ausgeführt, eine Verarmung der Umgebung der Elektrode an Wasserstoff infolge der hinreichend grossen Diffusionsgeschwindigkeit desselben nicht eintritt, so ist als Ursache dieser Passivität die Langsamkeit seiner anodischen Auflösung zu betrachten, deren Geschwindigkeit unmittelbar durch die Stromintensität I gemessen wird.

Der experimentelle Beweis, dass das passive Potential des Wasser-

stoffs lediglich durch die Verlangsamung seiner Ionenbildungsgeschwindigkeit verursacht wird, wird vor allem durch die in der Fig. 2 (Seite 643) niedergelegten Versuche gegeben. Die Passivität bleibt aus oder ist viel geringer, wenn ein Vorgang, welcher noch langsamer verläuft als die Oxydation, nämlich die Diffusion in der nicht gerührten Lösung, die maximale Stromintensität bedingt. Erst wenn die Diffusion durch Rühren genügend beschleunigt wird, tritt starke Passivität auf. Die Annahme einer höhern Wertigkeitsstufe (Theorie von W. Müller), dürfte kaum imstande sein, die Passivität des Wasserstoffs zu erklären.

Die Anodenreaktion führt beim Wasserstoff von der in der Flüssigkeit gelösten Molekel H_2 zum Ion $H^{\cdot}$; ihre Geschwindigkeit nimmt, wie die Erfahrung zeigt, bei konstanter Spannung E mit der Zeit ab, und zwar umso rascher, je grösser E ist. Bei wachsendem E wird sie zunächst beschleunigt, jedoch etwa bei dem Werte $E = 1{\cdot}0$ Volt sehr stark verzögert.

Da das Wasserstoffpotential sich bekanntlich nur an platinierten Platinelektroden einstellt, so geht die Oxydation des Wasserstoffs offenbar nur durch die Kontaktwirkung des genannten Metalls vor sich. Nach der üblichen Auffassung besitzt der im Platin okkludierte Wasserstoff einen elektrolytischen Lösungsdruck, der ihn als Ion in die Lösung treibt. Seine Ionisation, d. h. die Reaktion:

$$H_2 \text{ gelöst} + 2\textcircled{+} \rightarrow 2H^{\cdot},$$

verläuft daher in mehrern Stufen, und es ist die Frage zu entscheiden, welcher Teilvorgang als der langsamste die Geschwindigkeit der Gesamtreaktion bestimmt und durch die anodische Polarisation verzögert wird. Die Okklusion an der Grenzfläche Platin | Lösung wird dies nicht sein, weil sich an ihr nach der von Nernst vertretenen und bisher gut bestätigten Anschauung momentan Gleichgewicht einstellt. Eher wäre es möglich, eine im Platin langsam vor sich gehende Spaltung der H_2-Molekeln in H-Atome anzunehmen[1]), der die rasche Ionisation dieser letztern folgt, besonders da Winkelmann[2]) aus Diffusionsversuchen gefolgert hat, dass Wasserstoff in Platin im wesentlichen einatomig ist, dann müsste die Geschwindigkeit dieser Spaltung durch die anodische Polarisation des Platins verzögert werden. Da diese Hypothese einer direkten experimentellen Prüfung nicht zugänglich ist und eine wenig

[1]) Vergl. Krüger, Diese Zeitschr. **45**, 2 (1903).

[2]) Ann. der Physik (4) **6**, 104 (1901).

einleuchtende Erklärung der Tatsachen gibt, so soll sie vorläufig nicht weiter diskutiert werden.

Einfacher und zweckmässiger erscheint die folgende Theorie: die anodische Auflösung des Wasserstoffs erfolgt auf dem Wege:

$$2\,OH', \text{ bzw. } O'' = O + 2\ominus; \quad O + H_2 = H_2O,$$

d. h. durch Depolarisation der entladenen Anionen durch den gelösten Wasserstoff[1]). Das elektrische Gleichgewicht, das sich an der Grenzfläche rasch einstellen muss, wird durch die Entladung von Anionen und nicht durch die Auflösung von positiven Metallionen, wie es die eben erwähnte Theorie in Analogie zu der von Finkelstein[2]) gegebenen Erklärung für die Passivität des Eisens annimmt, hergestellt. Die Verbrennung des H_2 tritt nur an der Elektrodenoberfläche ein, weil sie durch das Platin katalytisch beschleunigt wird, und nur hier die freigewordenen negativen Elektronen durch den Strom fortgeschafft werden. Die angelegte Spannung E führt Anionen zur Elektrode. Werden sie nicht rasch genug durch den gelösten oder vom Platin okkludierten Wasserstoff depolarisiert, so entsteht an der Anode eine Doppelschicht, welche die Ursache des passiven Potentials oder der Polarisation E' ist. Je grösser die angelegte Spannung E ist, umso grösser wird an der Anode die Konzentration des entladenen Sauerstoffs und entsprechend die Geschwindigkeit der Reaktion. Nun besitzt offenbar die Polarisation der Elektrode, wenn sie einen gewissen Wert erreicht hat, wie die Erfahrung zeigt, das Vermögen, die Reaktionsgeschwindigkeit zu hemmen, bzw. die katalytische Wirksamkeit des Platins auf die Wasserstoffverbrennung zu vermindern. Je grösser daher E und E' werden, um so langsamer geht die Depolarisation vor sich, und die Stromkurve sinkt stark mit steigender Spannung (siehe Fig. 3, Seite 647). Ein Anstieg erfolgt erst wieder, wenn die angelegte Spannung E hinreichend gross geworden ist, die gasförmige Abscheidung des Sauerstoffs zu ermöglichen.

Der starke Stromsturz erfolgt etwas unterhalb 1·0 Volt, also kurz vor dem ersten Zersetzungspunkte des Wassers. Demnach scheint die Abscheidung von Sauerstoff eine wesentliche Rolle zu spielen und die sogenannte „Vergiftung" der Platinkatalyse eine rein chemische Ursache zu haben.

Ruft eine Vergrösserung der Polarisation E' und eine dementsprechende Beladung der Elektrode mit Sauerstoff eine Verringerung

[1]) Z. f. Elektroch. **10**, 841 (1904). [2]) Diese Zeitschr. **39**, 91 (1902).

der Depolarisationsgeschwindigkeit hervor, so muss die Stromstärke I bei konstanter Spannung E mit der Zeit dauernd abnehmen. Denn stets wird ein, wenn auch geringer Bruchteil der Anionen, ohne depolarisiert zu werden, entladen, und der freigewordene Sauerstoff von der Elektrode aufgenommen. Durch diese wachsende Sauerstoffbeladung sinkt die katalytische Kraft des Platins und mit ihr die Stromstärke. Hieraus folgt die ebenfalls experimentell gefundene Tatsache, dass der Stromsturz bei konstanter Spannung umso rascher erfolgt, je grösser diese ist, und je grösser der Partialdruck des abgeschiedenen Sauerstoffs in der Elektrode werden kann. Ein stationärer Endzustand wird sich erst dann einstellen, wenn die *Pt*-Elektrode der angelegten Spannung entsprechend an Sauerstoff gesättigt ist.

Zur weitern Aufklärung der Passivität des Wasserstoffs bleibt es nur noch übrig, die hemmende Wirkung der Sauerstoffbeladung auf die Platinkatalyse direkt experimentell nachzuweisen.

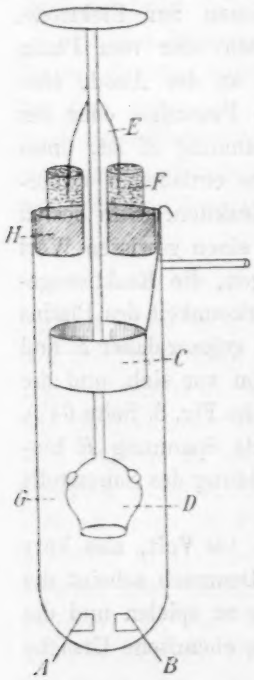


Fig. 5.

Katalytische Wirkung des Platins auf die Knallgasvereinigung.

Zur Prüfung des Einflusses einer kathodischen und anodischen Polarisation auf die Knallgaskatalyse durch Platin bediente ich mich der folgenden Versuchsanordnung (Fig. 5). Das mit einem Ansatzrohr versehene Elektrolysiergefäss G enthält die beiden eingeschmolzenen blanken *Pt*-Elektroden A und B von je 1 qcm Oberfläche: C ist ein grosses, in der Form eines Zylindermantels gerolltes platiniertes Blech von etwa 60 qcm Oberfläche, das an einem durch den Stopfen H geführten *Pt*-Draht hängt. D ist ein Wittscher Rührer, der mittels eines Schnurlaufes durch einen Elektromotor getrieben werden kann. An der Achse des Rührers sitzt luftdicht die Glocke E, welche in den Quecksilberbehälter F taucht und daher den Innenraum des Elektrolysiergefässes von der Aussenluft abschliesst. Das Gefäss ist bis oberhalb C mit Natronlauge gefüllt. Das an den Elektroden A und B durch Gleichstrom entwickelte Knallgas entweicht durch das Ansatzrohr und wird im Eudiometer aufgefangen. Tritt an der Oberfläche des platinierten Bleches C eine katalytische Vereinigung ein, so wird weniger Knallgas

aufgefangen, als mit Hilfe des Faradayschen Gesetzes aus der Stromintensität berechnet wird. C kann mit A oder B verbunden und daher nach Belieben anodisch oder kathodisch polarisiert werden. Die Stromstärke wird durch ein Ampèremeter von Keiser und Schmidt gemessen, welches eine Ablesung von 0·01 und eine Abschätzung von 0·001 Ampère gestattet. Vorversuche zeigten, dass bei Abwesenheit des Bleches C die entwickelte Knallgasmenge bis auf $\pm 1\,\%$ genau der berechneten entsprach. Der durch drei Akkumulatoren erzeugte Strom blieb bei den verwendeten Intensitäten ($< 0{\cdot}15$ Amp.) mehrere Stunden lang völlig konstant.

In den folgenden Tabellen enthält die erste Spalte die Zeit t des Versuches in Minuten, die zweite die Stromstärke i, die dritte die Anzahl der gefundenen ccm Knallgas, reduziert auf 0° und 760 mm Druck, die vierte die aus der Stromstärke berechneten ccm Knallgas, die fünfte die Differenz, dividiert durch die Zeit t und multipliziert mit 60. Diese Spalte gibt also an, wieviel ccm Knallgas sich in der Stunde vereinigt haben, und ist daher unmittelbar ein Mass für die katalytische Kraft des Platins. Die letzte Spalte enthält die Angaben über die Art der Stromzuführung und die Rührung der Lösung. Sämtliche Versuche wurden bei der Zimmertemperatur 15—17° ausgeführt; die in der ersten Tabelle angegebenen Zahlen beziehen sich auf den stationären Zustand, der sich nach Stromschluss nach einiger Zeit einstellt.

t	i	gef. ccm	ber. ccm	Diff. pro Stunde	
20	0·10	19·2	20·9	5·1	Anode A, Kathode B, nicht gerührt
20	0·10	19·1	20·9	5·4	„ „ „ „ „ „
15	0·10	14·15	15·66	6·0	„ „ „ „ gerührt
30	0·050	17·0	15·66	7·3	„ „ Kathode C „
25	0·10	22·85	26·1	7·8	„ „ „ „ „
25	0·10	25·8	26·1	0·7	Anode C, Kathode B „
30	0·050	16·3	16·66	0·7	„ „ „ „ „
10	0·10	8·7	10·44	10·4	Anode A, Kathode C „
15	0·10	9·2	10·44	7·4	„ „ „ „ „
30	0·05	12·1	15·66	7·1	„ „ „ „ „
30	0·05	11·7	15·60	7·8	„ „ „ „ „
20	0·05	9·7	10·44	2·2	Anode C, Kathode B „
20	0·05	10·0	10·44	1·3	„ „ „ „ „

Bei kathodischer Polarisation der Elektrode C beträgt die in der Stunde verbrannte Menge Knallgas 7—8 ccm, bei anodischer Polarisation dagegen nur etwa 1 ccm. Ist C unbeladen, und dient es nicht zur Stromzuführung, so beträgt die Differenz 5—6 ccm.

Um die Differenzen zwischen den gefundenen und berechneten Mengen, wenn möglich, noch zu vergrössern, wurde die Elektrode noch einmal platiniert. Die Resultate sind die folgenden:

t	i	gef. ccm	ber. ccm	Differenz pro Stunde	
20	0·05	8·5	10·44	5·8	Anode *A*, Kathode *B*, gerührt
20	0·05	9·2	10·44	3·7	„ *C* „ „ „
10	0·10	8·7	10·44	10·5	„ *A* „ *C* „
10	0·10	8·5	10·44	11·8	„ „ „ „ „
10	0·10	8·5	10·44	11·8	„ „ „ „ nicht ge-
10	0·10	8·9	10·44	9·4	„ „ „ „ rührt
20	0·10	18·0	20·9	8·7	„ „ „ „ „
15	0·10	13·2	15.66	9·8	„ „ „ „ „
15	0·15	21·6	23·4	7·2	„ „ „ „ „
15	0·15	20·4	23·4	12·0	„ „ „ „ „
15	0·05	5·4	7·8	9·6	„ „ „ „ „

Es zeigt sich, dass die wiederholte Platinierung den katalytischen Effekt ein wenig vergrössert. Ferner ergibt sich, dass die Geschwindigkeit der Vereinigung, im Mittel etwa 10 ccm in der Stunde bei kathodischer Polarisation von *C*, von der Stromstärke unabhängig ist, wenigstens bei Variation derselben zwischen 0·05 und 0·15 Amp. Das Gleiche gilt von dem Einfluss der Rührgeschwindigkeit; die katalysierte Knallgasmenge ist unabhängig davon, ob die Lösung mit Hilfe des Wittschen Rührers stark gerührt wird oder nicht (eine geringe Rührung findet allerdings auch im letztern Falle durch das Aufperlen der Gasblasen statt). Hieraus folgt, dass die Geschwindigkeit der Knallgasvereinigung am platinierten Platin auch bei kathodischer Polarisation nicht gross gegenüber der Diffusionsgeschwindigkeit des in der Lösung gelösten Sauerstoffs und Wasserstoffs ist. Bei den folgenden Versuchen wurde von der Rührung Abstand genommen.

Es wurde nun der Einfluss der Vorgeschichte untersucht, ob nämlich eine vorhergegangene anodische oder kathodische Polarisation mit endlicher Stromstärke den katalytischen Effekt dauernd beeinflusst. Bei den in der folgenden Tabelle aufgenommenen Versuchen wurde daher das Knallgas durchweg an den Elektroden *A* und *B* entwickelt. Die Bemerkungen der letzten Spalte beziehen sich nur auf den Zustand von *C*.

t	i	Gef. ccm	Ber. ccm	Diff. pro Stunde	
15	0·10	15·0	15·7	2·8	*C* vorher Anode, unbeladen
10	0·10	9·9	10·44	3·2	„ „ „ „
15	0·10	15·3	15·66	1·6	„ „ „ „
10	0·10	10·15	10·44	1·8	„ „ „ „
10	0·10	10·0	10·44	2·6	„ „ „ „
10	0·10	9·25	10·44	7·2	*C* vorher Kathode, unbeladen
30	0·104	28·0	32·4	8·8	„ „ „ „
30	0·05	10·75	15·66	9·8	„ „ „ „
10	0·10	9·40	10·44	6·2	„ „ „ „
10	0·10	9·05	10·44	8·4	„ „ „ „

Diese Versuche lehren, dass die Vorbehandlung des katalysierenden Bleches von grosser Bedeutung ist. Hat es vorher als Anode gedient, so ist seine katalytische Kraft dauernd gelähmt. Umgekehrt hält auch die Steigerung der katalytischen Kraft von *C* durch kathodische Polarisation noch an, wenn der Strom nicht mehr hindurchgeht. Da man zweckmässig eine negative Katalyse, und eine solche wird durch die anodische Polarisation hervorgerufen, als die Aufhebung einer positiven Katalyse auffasst, so kann man dieses Ergebnis in dem Satze aussprechen, dass nur das mit Wasserstoff beladene Platin die Knallgasvereinigung katalytisch beschleunigt, während dem anodisch mit Sauerstoff beladenen diese Fähigkeit in weit geringerm Masse zukommt oder gänzlich fehlt. Gegen diesen Schluss könnte jedoch ein Einwand erhoben werden. Die Verbrennung des Wasserstoffs am kathodisch-polarisierten Platin könnte nicht in einer Oxydation des molekularen, sondern des einatomigen naszierenden Wasserstoffs bestehen und sei daher mit der Reaktion am anodisch-polarisierten *Pt* gar nicht vergleichbar. Diese Möglichkeit ist jedoch ausserordentlich unwahrscheinlich. Wie bewiesen wurde, ist die Wasserstoffoxydation auch am kathodisch-polarisierten Platin ein zeitlich langsam verlaufender Vorgang, während der Zusammentritt von *H*-Atomen zu H_2-Molekeln nach allgemeiner Anschauung mit grosser Geschwindigkeit eintritt. Sie steht aber ausserdem mit der Erfahrung in Widerspruch; denn die Versuche zeigen, dass durch das mit Wasserstoff beladene Platin, selbst wenn an ihm gar kein naszierender Wasserstoff mehr abgeschieden wird, dieselbe Menge Knallgas vereinigt wird wie bei seiner Benutzung als Kathode.

In Übereinstimmung hiermit stehen einige weitere Versuche, bei denen der Wasserstoff in beliebigem Verhältnis gleichzeitig an *C* und *B* entwickelt wird. Auch hier erwies sich die vom Blech *C* verbrannte Wasserstoffmenge unabhängig von der Stromdichte, die an ihm herrschte.

Wie oben angegeben, beziehen sich sämtliche in die vorstehenden Tabellen aufgenommenen Versuche auf einen stationären Zustand, der sich erst einstellt, wenn der Strom eine gewisse Zeitlang ohne Unterbrechung und ohne Stromwechsel durch die Lösung gegangen ist. Die folgenden Tabellen sollen den nicht stationären Zustand beschreiben, der unmittelbar nach dem Stromwechsel und dem Übergange von anodischer zu kathodischer Polarisation von *C* oder umgekehrt eintritt.

1. Übergang von anodischer zu kathodischer Polarisation.

t	i	Gef. ccm	Ber. ccm	Diff. pro Stunde	
10	0·10	10·3	10·44	0·8	*C* Anode
6	0·10	2·55	6·3	38	*C* Kathode
6	0·10	3·9	6·3	24	„ „
6	0·10	5·05	6·3	12·5	„ „
15	0·10	12·7	15·7	12·0	„ „
15	0·15	20·8	23·4	10·4	„ „
15	0·15	22·6	23·4	3·2	*C* unbeladen
5	0·15	5·1	7·8	32·5	*C* Kathode
10	0·15	13·1	15·6	15	„ „
15	0·15	20·4	23·4	12	„ „

Bei Beginn der kathodischen Polarisation ist also die Differenz zwischen den gefundenen und den berechneten ccm sehr gross; sie sinkt allmählich und erreicht erst nach ca. 20 Min. den stationären Endwert von 10—12 ccm in der Stunde. Es scheint also fast so, als ob die katalytische Kraft bei Beginn der kathodischen Polarisation am grössten ist. Viel plausibler ist jedoch die Annahme, dass zunächst beträchtliche Mengen von Wasserstoff vom Platinschwarz absorbiert werden, und der stationäre Zustand sich erst dann einstellt, wenn Sättigung eingetreten ist. Naszierender Wasserstoff wird also von mit Sauerstoff beladenem Platinschwarz, vermutlich unter Reduktion des Sauerstoffs aufgenommen; der in der Lösung befindliche molekulare Wasserstoff wird dagegen bei gleichzeitiger Sättigung der Lösung mit Sauerstoff nicht rasch aufgenommen, da, wie ein Versuch zeigte, die mit Sauerstoff beladene Elektrode auch bei stundenlanger Behandlung mit der stets an Knallgas gesättigten Lösung ihre katalytische Kraft nicht wiedergewinnt.

2. Übergang von kathodischer zu anodischer Polarisation.

t	i	Gef. ccm	Ber. ccm	Diff. pro Stunde	
10	0·06	5·5	6·3	4·8	*C* Kathode
5	0·10	3·8	5·2	17	*C* Anode
5	0·10	4·2	5·2	12	„ „
5	0·10	4·55	5·2	7·8	„ „
5	0·10	5·0	5·2	2·4	„ „
5	0·10	5·1	5·2	1·2	„ „

Wiederum ist die Differenz unmittelbar nach dem Stromwechsel am grössten und sinkt erst allmählich zu dem der anodischen Polarisation entsprechenden Endwerte von 1—2 ccm in der Stunde. Als Ursache ist entsprechend anzunehmen, dass die Wasserstoffbeladung des

Pt rasch von dem naszierenden Sauerstoff unter Aufnahme von Sauerstoff reduziert worden ist. Die Zahlenwerte der Differenzen, d. h. des vereinigten Knallgases, sind beträchtlich geringer als bei dem Übergange von der anodischen zur kathodischen Polarisation. Die Aufnahmefähigkeit des *Pt* für Wasserstoff ist bekanntlich viel grösser als für Sauerstoff.

Wie mehrfach ausgeführt, ist mit Wasserstoff beladenes *Pt* nicht imstande, molekularen Sauerstoff aus der Lösung rasch aufzunehmen, und mit Sauerstoff beladenes *Pt* kann sich nicht rasch mit gelöstem Wasserstoff sättigen. Hieraus folgt, dass die Phasen Platin | Wasserstoff und Platin | Sauerstoff nicht als Lösungen dieser Gase in *Pt* aufzufassen sind, wenigstens nicht in dem Sinne, den man diesem Begriffe bei flüssigen Lösungen beilegt. Denn bei diesen wird die Aufnahmefähigkeit des Lösungsmittels für den gelösten Stoff durch die gleichzeitige Anwesenheit eines zweiten gelösten Stoffes nicht wesentlich verändert, während Sauerstoff in der Platinwasserstoffphase und Wasserstoff in der Platinsauerstoffphase schwer oder wenigstens langsam löslich zu sein scheinen. Nur die elektrolytisch naszierenden Gase vermögen unter gleichzeitiger chemischer Reaktion einander im Platin zu verdrängen. Über den Mechanismus dieser Reaktion, wie über die Konstitution und Art der Wasserstoff-, bzw. Sauerstofflösung im Platin soll jedoch keine Mutmassung ausgesprochen werden. Es ist durchaus nicht notwendig, die Wirkung der elektrolytisch entwickelten Gase als eine Reaktion der Atome oder Ionen aufzufassen. Ihre erhöhte Reaktionsfähigkeit wird durch die bekannte Tatsache erklärt, dass Gaselektroden allgemein ein mit der Stromstärke steigendes Polarisationspotential besitzen, da sie unter dem zur Bläschenbildung notwendigen höhern Drucke stehen.

Dass das mit Wasserstoff beladene *Pt* die Knallgasvereinigung stärker beschleunigt, als das mit Sauerstoff beladene, ergibt sich ohne weiteres aus der Annahme, dass diese Reaktion in der homogenen festen Phase vor sich geht. Dann ist nämlich nach dem Massenwirkungsgesetz die Reaktionsgeschwindigkeit proportional der aktiven Masse des O_2 und dem Quadrate der aktiven Masse des H_2. Infolge der viel grössern Löslichkeit des H_2 im *Pt* und des Auftretens der 2. Potenz muss die Sättigung des *Pt* an diesem eine viel stärkere Reaktionsbeschleunigung hervorrufen, als die Sättigung an O_2. Dass die katalytische Wirkung des *Pt* auf die Knallgasvereinigung nicht durch die intermediäre Bildung eines Platinoxyds erklärt werden kann, ist auch kürzlich von Ruer[1]) gezeigt worden.

[1]) Zeitschr. f. Elektrochem **11**, 661 (1905).

Die kathodische Auflösung von Sauerstoff.

Besteht die anodische Auflösung von Wasserstoff in seiner Reaktion mit den entladenen Anionen unter dem katalytischen Einfluss der Elektrodenoberfläche, so ist die kathodische Auflösung von Sauerstoff offenbar als der umgekehrte Vorgang, d. h. als eine Reaktion mit den entladenen Kationen, mit Wasserstoff, aufzufassen. Zum Studium dieser Reaktion eignet sich die Bestimmung des Reststromes in einer stets an Sauerstoff gesättigten Lösung zwischen zwei Platinelektroden, wenn die Anode aus einem grossen platinierten Blech mit unveränderlichem Potential, die Kathode aus einer kleinen in Rotation zu versetzenden Spitze besteht. Bleibt die angelegte Spannung unterhalb der Zersetzungsspannung, so kommt der Strom nur dadurch zustande, dass die entladenen Kationen an der Kathode durch den gelösten Sauerstoff depolarisiert werden.

Die Versuchsanordnung glich völlig der bei den analogen Versuchen mit Wasserstoff benutzten; als Elektrolyt diente verdünnte Schwefelsäure, als Kathode eine nicht platinierte Spitze von 0·1 qcm Oberfläche. Es ergab sich wieder, dass nach Einschaltung einer konstanten Spannung die Stromstärke mit der Zeit dauernd sinkt und auch nach mehrern Stunden keinen stationären Wert erreicht. Eine der vielen Versuchsreihen, bei der die Kathode mit einer Geschwindigkeit von etwa 400 Umdrehungen gerührt wurde, ist in Fig. 6 wiedergegeben. Die Ablesungen wurden je eine Minute nach Vergrösserung der Spannung vorgenommen.

Andere Versuchsreihen ergaben ähnliche Werte. Die Kurve zeigt ein sehr starkes und kontinuierliches Anwachsen der Stromstärke mit steigender Spannung, also ein völlig entgegengesetztes Verhalten wie bei den Versuchen mit Wasserstoff. Diese Erscheinung war vorauszusehen, denn die Steigerung der Spannung vermehrt die kathodische Polarisation des Platins und damit nach den obigen Versuchen seine katalytische Kraft für die Vereinigung von Sauerstoff mit Wasserstoff. Das starke Ansteigen der Stromkurve fällt mit der Annahme des Wasserstoffpotentials seitens der Elektrode zusammen.

Unterbricht man den Strom und misst das Potential der Spitze, so zeigt diese für längere Zeit eine starke Polarisation nach der Seite des Wasserstoffpotentials hin. Es sind also während des Stromdurchganges beträchtliche Mengen von Wasserstoff an der Elektrode aufgenommen worden, die dauernd ihr Potential vermindern. Ähnliches war bei der anodischen Polarisation in salzsaurer Lösung beobachtet worden, während in schwefelsaurer und alkalischer Lösung kein Gas von den Elek-

troden aufgenommen war. Die Polarisation durch Wasserstoff ist intensiv und anhaltend; die von der Elektrode okkludierten Mengen sind daher nicht zu vernachlässigen. Demnach ist auch die Stromstärke in den obigen Versuchen nicht als genaues Mass für die Depolarisationsgeschwindigkeit durch Sauerstoff anzusehen, da ein Teil der Stromarbeit auf die Abscheidung des Gases zu setzen ist. Trotzdem erscheint wenigstens qualitativ der Schluss gerechtfertigt, dass durch die kathodische Polarisation die Reduktion des Sauerstoffs beschleunigt wird.

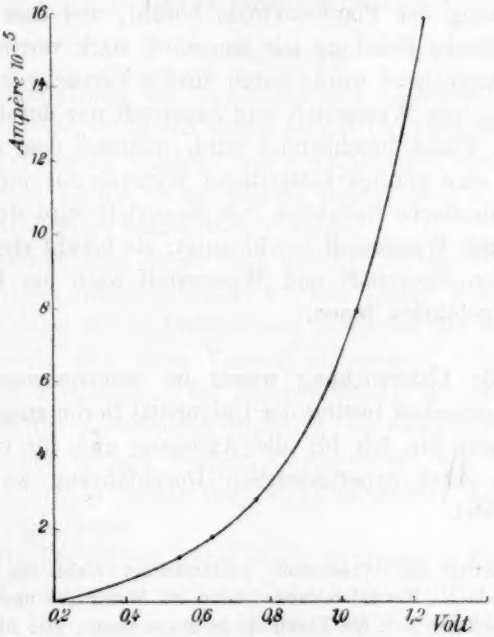


Fig. 6.

Von einer weitern Ausdehnung dieser Versuche, z. B. auf den Einfluss der Rührgeschwindigkeit usw., wurde aus dem angegebenen Grunde Abstand genommen.

Zusammenfassung.

1. Die anodische Auflösung von Wasserstoff ist ein langsam verlaufender Vorgang. Seine Geschwindigkeit nimmt bei unveränderlicher Spannung mit der Zeit ab, und zwar umso rascher, je grösser die angelegte Spannung ist. Bei Steigerung der Spannung wächst sie zunächst bis zu einem Maximum bei etwa 0·7 Volt, um dann bis zu sehr kleinen Werten zu sinken. Anodische Polarisation auf Sauerstoffpotential hemmt also die Oxydation des Wasserstoffs.

2. Dieses Verhalten des Wasserstoffs ähnelt durchaus der Passivität der Metalle: denn Wasserstoff erscheint bei seiner anodischen Auflösung sowohl an platiniertem wie besonders an blankem Platin edler als bei reversibler Abscheidung[1]).

3. Alle beobachteten Erscheinungen werden durch die Theorie erklärt, dass der Elektrizitätsübergang an der Anode durch Entladung von Anionen stattfindet und die anodische Oxydation des Wasserstoffs auf seiner Vereinigung mit dem entladenen Sauerstoff infolge der katalytischen Wirkung der Platinelektrode beruht, und dass diese letztere durch die anodische Beladung mit Sauerstoff stark verringert wird.

4. Dementsprechend wurde durch direkte Versuche festgestellt, dass die Vereinigung von Wasserstoff und Sauerstoff nur durch mit Wasserstoff beladenes Platin beschleunigt wird, während dem mit Sauerstoff beladenen nur eine geringe katalytische Wirkung zukommt.

5. Die kathodische Reduktion von Sauerstoff wird durch Beladung der Elektrode mit Wasserstoff beschleunigt; sie beruht ebenfalls auf der Vereinigung von Sauerstoff und Wasserstoff nach der Entladung der zur Elektrode geführten Ionen.

Vorstehende Untersuchung wurde im Sommersemester 1905 im physikalisch-chemischen Institut der Universität Berlin ausgeführt. Herrn Professor Nernst bin ich für die Anregung und für viele wertvolle Ratschläge bei ihrer experimentellen Durchführung zu aufrichtigem Danke verpflichtet.

[1]) Die Passivität des Wasserstoffs beeinträchtigt nicht die Benutzung der Wasserstoffelektrode als Normalelektrode; denn bei Messungen nach dem Kompensationsverfahren befindet sich die Elektrode in etwas losem, also nicht in passivem Zustande.

Flüssige Kohlensäure als Lösungsmittel.

Von

E. H. Büchner[1]).

(Mit 11 Figuren im Text.)

1. Einleitung.

Die Untersuchung der nichtwässerigen Lösungsmittel, speziell der kondensierten Gase, ist in den letzten Jahren von verschiedenen Forschern in Angriff genommen worden; fast ausschliesslich aber zur Beantwortung der Frage, ob die elektrolytische Dissociationstheorie für alle Lösungsmittel Gültigkeit beanspruchen könne.

Wie bekannt, sind dabei viele wichtige Unterschiede mit den wässerigen Lösungen zutage gefördert worden. Dieses Verhalten nötigt uns, jetzt dem Problem der nichtwässerigen Lösungen von einer andern Seite näher zu treten, und einen Versuch anzustellen, vollständige Löslichkeitslinien zu bestimmen. Im Zusammenhang mit unsern im vorigen Jahre vermehrten Kenntnissen über die Umwandlungen fester Phasen in der kritischen Gegend erschien es gewünscht, ein Lösungsmittel mit leicht erreichbarer kritischer Temperatur zu wählen. Kohlensäure schien daher sehr angemessen.

Über die Löslichkeit fester Stoffe in flüssiger Kohlensäure finden wir in der Literatur nur sehr spärliche Angaben. Nur Gore[2]) hat eine etwas breitere Untersuchung ausgeführt; Naphtalin und Kampfer erwiesen sich dabei als ziemlich, gelber Phosphor und Jod als wenig löslich, während etwa dreissig andere Verbindungen (u. a. anorganische Salze, organische Säuren) als vollkommen unlöslich betrachtet werden mussten. Alle diese Angaben sind nur qualitativer Natur; Gore liess den zu lösenden Stoff einige Zeit mit flüssiger CO_2 stehen (bei Zimmertemperatur) und stellte dann einfach fest, ob sich etwas gelöst hatte oder nicht. Die Löslichkeit von J wurde auch von Becquerel, Cailletet[3]) und Villard[4]) beobachtet, während Hannay[5]) gefunden hat,

[1]) Siehe auch meine Dissertation, Amsterdam 1905.
[2]) Phil. Trans. 1861, 85.
[3]) Compt. rend. **92**, 840 (1881) und **108**, 1280 (1889).
[4]) Ann. Chim. Phys. (7) **10**, 387 (1897).
[5]) Proc. Roy. Soc. **32**, 407 (1881).

dass CO_2 von Silikaten, Phosphaten, Boraten bei hoher Temperatur und hohem Druck stark absorbiert wird. Endlich finden wir noch eine Angabe Dölters[1]), dass Silikate in flüssiger CO_2 in Gegenwart von Wasser ziemlich löslich sind. Etwas ausführlicher ist unsere Kenntnis bezüglich der binären Mischungen von CO_2 mit Flüssigkeiten und Gasen. Dewar hat CS_2, $CHCl_3$ und C_6H_6, Kuenen C_2H_2, C_2H_6, CH_3Cl mit CO_2 untersucht, beide zur Aufklärung der kritischen Erscheinungen bei Gemengen. Ausser verschiedenen anorganischen Gasen sind weiter noch einige Alkohole und Wasser auf ihr Verhalten mit flüssiger CO_2 geprüft worden. Soweit als nötig, werden diese Angaben im Zusammenhang mit meinen eigenen Versuchen näher besprochen werden.

Sehr bald schon erwies sich Gores Meinung, die Kohlensäure sei „a very feeble solvent of substances in general" als richtig; die meisten Stoffe lösten sich nicht oder sehr wenig; und dieses gilt sowohl für feste als auch sogar für flüssige Substanzen. Dieser Befund führte mich auf andere Wege, so dass die folgende Untersuchung im allgemeinen mehr qualitativer Natur ist. Es sei mir erlaubt, der Mitteilung meiner Resultate eine ganz kurze Auseinandersetzung der theoretisch möglichen Fälle vorangehen zu lassen.

2. Theoretisches.

Wenn zwei Substanzen sich im flüssigen Zustande in allen Verhältnissen mischen, dann sind, was die kritischen Erscheinungen anbelangt, nach den Untersuchungen von Smits[2]) zwei Fälle möglich:

Klasse I: Dieselben treten nur bei ungesättigten Lösungen auf, aber dann auch bei allen Konzentrationen.

Klasse II: Es besteht auch eine kritische Temperatur gesättigter Lösungen; dann aber gibt es ein mehr oder weniger grosses Gebiet, wo kritische Erscheinungen nicht möglich sind.

Zur Erläuterung dieser Fälle dienen die Figuren 1 und 2, wo die Konzentration als Abszisse, die Temperatur als Ordinate gewählt worden ist. Die Linie DC (Fig. 1) gibt nun die Zusammensetzung von den bei den verschiedenen Temperaturen gesättigten Lösungen an, welche unterm Druck ihrer Dämpfe stehen. Wir können auch die Zusammensetzung dieser Dämpfe durch eine Linie darstellen; diese wird immer links von DC laufen (weil A die flüchtigere Komponente ist), ist aber in der Zeich-

[1]) Neues Jahrbuch f. Mineralogie, Geologie und Paläontologie 1890, I, 118.

[2]) Diese Zeitschr. **51**, 193 und 587 (1905). Die Abscheidung fester Verbindungen oder Mischkristalle wird ausgeschlossen.

nung weggelassen worden. Erhitzen wir nun eine solche Lösung weiter (wobei sie natürlich in eine ungesättigte übergeht), dann wird sie zum Schlusse ihre kritische Temperatur erreichen, wo Lösung und Dampf identisch werden. Diese Temperaturen werden von der Kurve FG dargestellt, welche die kritischen Punkte der beiden Komponenten verbindet. Hier sehen wir also kritische Erscheinungen nur bei ungesättigten Lösungen auftreten. Anders liegt der Fall in Fig. 2. Da schneiden

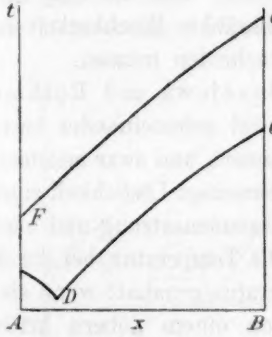


Fig. 1.

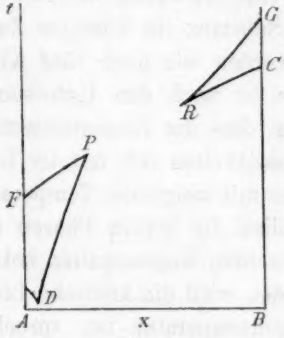


Fig. 2.

sich die Löslichkeitskurve DC und die kritische Kurve FG. Der Teil FP gibt wieder kritische Temperaturen ungesättigter Lösungen an, und zwar derjenigen, welche einen kleinern B-Gehalt haben, als dem Punkte P entspricht. P selbst aber ist sowohl ein kritischer, als ein Sättigungspunkt; wir haben da eine Lösung, welche mit ihrem Dampfe identisch wird in Gegenwart einer festen Phase. Oberhalb dieser Temperatur koexistiert also festes B mit nur einer Phase, welche wir nach van der Waals fluide nennen. Die Lösungen aber, deren Sättigungspunkte von der Linie RC dargestellt werden, haben ihre kritischen Temperaturen auf dem Teile RG der kritischen Kurve (auch diese Lösungen sind dann ungesättigt). Jetzt ist auch R ein kritischer Punkt einer gesättigten Lösung: aber die Trennung in zwei Phasen, eine flüssige und eine gasförmige, findet bei Temperaturerhöhung statt. Oder wenn wir von höherer Temperatur ausgehen, sehen wir Flüssigkeit und Dampf (in Gegenwart von festem B) bei Abkühlung unter kritischen Erscheinungen verschwinden. Es gibt also jetzt ein Konzentrationsgebiet (zwischen P und R), wo von kritischen Erscheinungen keine Rede sein kann.

Dieser zweite Typus kann nur auftreten in Systemen, in denen der Schmelzpunkt der weniger flüchtigen Komponente (B) höher liegt als die kritische Temperatur der andern (A). Er ist aber nur dann zu erwarten, wenn:

1. ein grosser Unterschied zwischen der Schmelztemperatur von B und der kritischen von A besteht;

2. die Komponente B in A sehr wenig löslich ist.

Von beiden Klassen sind Beispiele bekannt: zur ersten gehört u. a. das System Äther—Borneol, zur zweiten Äther—Anthrachinon, und wie sich herausstellen wird, eine Menge Systeme, in denen CO_2 die eine Komponente ist.

Wenn wir jetzt zu dem Falle schreiten, dass die CO_2 und die zweite Substanz im flüssigen Zustande beschränkte Mischbarkeit zeigen, dann werden wir noch fünf Klassen unterscheiden müssen.

Es ist nach den Untersuchungen Alexejews und Rothmunds bekannt, dass die Zusammensetzung von zwei nebeneinander bestehenden Flüssigkeiten sich mit der Temperatur ändert, und zwar meistens derart, dass mit steigender Temperatur die gegenseitige Löslichkeit zunimmt, bis endlich die beiden Phasen dieselbe Zusammensetzung und auch genau dieselben Eigenschaften bekommen. Die Temperatur, bei der dieses stattfindet, wird die kritische Lösungstemperatur genannt: wenn sie eine Maximumtemperatur ist, sprechen wir von einem „obern kritischen Punkte". Nimmt aber die Löslichkeit bei Temperaturerniedrigung zu, und gibt es daher eine Minimumtemperatur, wo die zwei flüssigen Schichten identisch werden, dann nennen wir sie einen „untern kritischen Punkt". Vom letztern Falle sind bis jetzt nur wenige Beispiele bekannt: Di- und Triäthylamin—Wasser[1]), β-Kollidin—Wasser[2]), Nikotin—Wasser[3]), Äthan und Äthyl-, Propyl-, Butylalkohol[4]), Chrysen—Äther[5]). Wir haben jetzt erstens die Figur 3, welche den genannten Fall, dass es einen obern kritischen Punkt gibt, darstellt. Die Kurve L_1ML_2 gibt die bei bestimmter Temperatur nebeneinander bestehenden Flüssigkeiten an, welche von auf derselben horizontalen Linie gelegenen Punkten dargestellt werden. Auch jetzt koexistiert mit ihnen noch eine Dampfphase, welche aber in der Figur nicht gezeichnet worden. Geht man nun der Kurve ML_2 entlang (kühlt man also das System ab), dann wird sich bei der Temperatur T_Q aus der Flüssigkeit L_2 die feste Phase B abscheiden. Bei dieser Temperatur werden wir also vier Phasen beisammen haben: festes B, Flüssigkeit L_2, Flüssigkeit L_1 und Dampf, was

---

[1]) Guthrie, Phil. Mag. (5) **18**, 22 und 495 (1884).

[2]) Rothmund, Diese Zeitschr. **26**, 433 (1898).

[3]) Hudson, Diese Zeitschr. **47**, 113 (1904).

[4]) Kuenen und Robson, Diese Zeitschr. **28**, 342 (1899).

[5]) Von Smits und mir gefunden, aber nicht anderswo mitgeteilt. Der untere kritische Punkt liegt ungefähr bei 207° und 8 Mol-% Chrysen.

natürlich nur bei einer einzigen Temperatur stattfinden kann. Q ist daher ein Quadrupelpunkt. Systeme, welche einen niedrigern B-Gehalt haben als L_1 oder einen grössern als L_2, werden nichts Besonderes zeigen; wie gewöhnlich scheidet sich bei einer bestimmten Temperatur aus ihnen festes B ab; wir haben daher noch die zwei Teile der Löslichkeitskurve L_1D und L_2C zu zeichnen, um die Figur zu vollenden. Wir sehen, wie hier die kritische Kurve FG gänzlich oberhalb des Entmischungsgebietes läuft. Als ein Beispiel dieser dritten Klasse sei das System Benzoesäure—Wasser[1]) genannt.

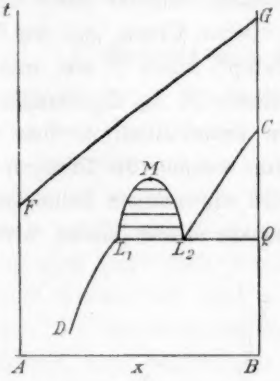


Fig. 3.

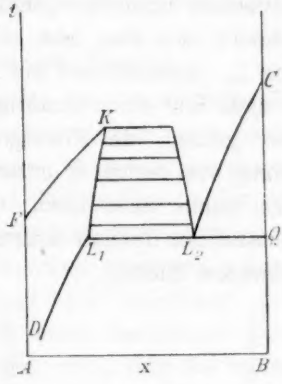


Fig. 4.

Bei den Systemen der vierten Klasse (Fig. 4) dagegen schneidet die Kurve FG die L_1L_2-Kurve, so dass der obere kritische Punkt M nicht erreichbar ist. Die flüssige Phase L_1 ist nämlich schon vorher mit ihrem Dampfe identisch geworden und hat in K ihre kritische Temperatur erreicht. In diesem Punkte bleiben von den drei Phasen nur zwei übrig: die mehr B enthaltende flüssige Schicht und eine fluide Phase. Auch diese beiden können wieder eine kritische Temperatur haben; die Sachlage bei höhern Temperaturen aber werde ich jetzt nicht erörtern. Übrigens unterscheidet sich die vierte Klasse nicht von der vorigen: es gibt auch jetzt einen Quadrupelpunkt Q und zwei Teile der Löslichkeitskurve L_1D und L_2C. Beispiele sind nicht mit Sicherheit bekannt.

Schreiten wir jetzt zur fünften Klasse (Fig. 5), wo ein unterer kritischer Punkt auftritt. Die koexistierenden Flüssigkeiten werden von der Kurve $KM'K'$ dargestellt; M' ist der untere kritische Punkt, welcher oberhalb der Löslichkeitslinie DC gelegen ist. Das Entmischungs-

[1]) Alexejew, Wied. Ann. **28**, 309 (1886).

gebiet breitet sich jetzt jedenfalls bis in die kritische Gegend aus, und die kritische Kurve FG wird also die L_1L_2-Kurve schneiden müssen, wie das auch in Fig. 4 der Fall war. In dieser Klasse wird daher bei Wärmezufuhr immer die eine flüssige Schicht mit ihrem Dampf identisch, und es bleibt eine fluide Phase mit der zweiten flüssigen übrig. Dieser Fall kommt bei allen genannten Beispielen von unteren kritischen Punkten vor[1]).

Die sechste Klasse unterscheidet sich von der fünften nur dadurch, dass der Punkt M' unterhalb der Löslichkeitslinie DC fällt (Fig. 6); die kritischen Erscheinungen Lösung—Dampf erleiden keine Änderung. Es scheidet sich aber jetzt, wie in der vierten Klasse, aus der flüssigen Schicht L_2 (koexistierend mit L_1 und Dampf) festes B aus, und es gibt daher auch hier einen Quadrupelpunkt (festes B, L_2, L_1, Dampf). Wenn es aber gelingt, die Flüssigkeit L_2 zu unterkühlen, so dass die Abscheidung von festem B unterbleibt, dann werden die flüssigen Schichten sich immer mehr lösen, und es wird ein unterer kritischer Punkt im metastabilen Gebiete auftreten. Beispiele dieser Klasse werden wir im folgenden finden.

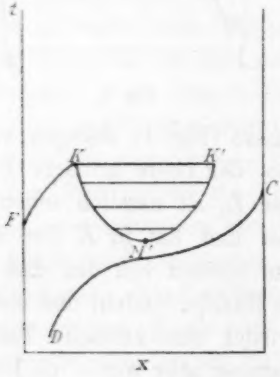


Fig. 5.

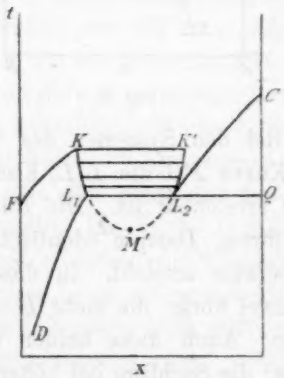


Fig. 6.

Es ist nun aber zum Schlusse auch noch denkbar, dass in dem Falle von Fig. 6 (oder auch von Fig. 4) der Punkt F so niedrig liegt, dass die Kurve FK nicht die Entmischungskurve $M'L_1$, sondern schon die Löslichkeitslinie DC schneidet (Klasse VII). Man wird sofort einsehen, dass in diesem Falle eine Figur entstehen muss, welche der Fig. 2 vollkommen gleich ist. Das ganze Entmischungsgebiet wird ober-

[1]) Die Kurve DC hat den gezeichneten besondern Lauf nur dann, wenn der Punkt M' in ihrer Nähe gelegen ist. Siehe S. 685, Fig. 11.

halb der kritischen Temperatur P der gesättigten Lösung liegen, und wir werden nie die vier Phasen B, L_1, L_2, Dampf beisammen haben können; im Gebiete, wo wir L_1 neben L_2 finden würden, ist ja L_1 schon mit dem Dampf identisch. Es ist aber dennoch möglich (wenigstens meistenfalls), eine Unterscheidung zwischen den Klassen II und VII zu treffen, da gezeigt werden kann, dass die Übereinstimmung der Figuren nur in der tx-Projektion besteht, während die andern Projektionen (px und pt) beträchtliche Differenzen aufweisen. Ich werde mich aber hier auf das Gesagte beschränken und eine ausführliche Besprechung verschiedener genannter Punkte auf eine spätere Abhandlung verschieben.

3. Methode und Ausführung der Versuche.

Zur Bestimmung der Löslichkeit wählte ich die synthetische Methode und bestimmte daher die Sättigungstemperatur eines Gemisches bekannter Zusammensetzung. Zugeschmolzene Röhrchen, mit gewogenen Quantitäten der zu lösenden Substanz und Kohlensäure gefüllt, wurden im Wasser- oder Luftbade erwärmt, bis der feste Stoff gänzlich in Lösung gegangen war: dann wurde die Temperatur abgelesen. Bei dieser Temperatur wissen wir jetzt wohl die mittlere Löslichkeit, d. h. die Löslichkeit der betreffenden Substanz in einer bestimmten Quantität teils flüssiger, teils gasförmiger Kohlensäure, nicht aber die wahre Löslichkeit (in der flüssigen Phase allein). Diese beiden Grössen können eine beträchtliche Differenz aufweisen, weil die Dampfphase im allgemeinen ein viel geringeres Lösungsvermögen als die Flüssigkeit zeigt. Der Unterschied wird aber sowohl bei einer sehr niedrigen, als bei der kritischen Temperatur klein werden (und also bei einer zwischen gelegenen Temperatur ein Maximum erreichen); bei niedrigen Temperaturen wird ja die Menge des Dampfes gegenüber der der Flüssigkeit verschwinden, bei der kritischen Temperatur dagegen werden Dampf und Flüssigkeit genau die gleiche Lösungskraft haben. Im folgenden gebe ich immer die mittlere Löslichkeit an: der allgemeine Charakter der gefundenen Kurven wird ja von der genannten Differenz nicht berührt.

Meistens aber erwies sich die Löslichkeit als so gering, dass die Flüssigkeit schon ihre kritische Temperatur erreichte, bevor der feste Stoff in Lösung gegangen war (Klasse II, § 2); es war dann öfters unmöglich (der kleinen abzuwägenden Mengen wegen), eine Lösung synthetisch darzustellen, die bei der kritischen Temperatur ungesättigt war. Die Bestimmung der letztern Temperatur aber gab mir dann ein Mittel an die Hand, festzustellen, ob sich noch ein Teil der festen Substanz

gelöst hatte oder dieselbe nicht (oder praktisch nicht) löslich war. Wie bekannt, wird nämlich die kritische Temperatur eines Lösungsmittels durch Zufügen einer weniger flüchtigen Substanz um einen, wie es scheint, im allgemeinen sehr grossen Betrag erhöht[1]); ich hatte also in der ausserdem leichten und genauen Bestimmung der kritischen Temperatur ein ausgezeichnetes Kriterium zur Entscheidung der Frage, ob der Stoff löslich war oder nicht. Die Methode leistete gute Dienste in den zahlreichen Fällen sehr kleiner Löslichkeit.

Die Füllung der Röhrchen geschah wie folgt. Ein mit einem Wattebausch gereinigtes Röhrchen wurde leer gewogen, dann mit etwas fester Substanz beschickt, wieder gewogen und jetzt in bestimmter Höhe zu einer Kapillare ausgezogen. Dann wurde es mittels eines Gummischlauches mit einer *T*-Röhre verbunden, die einerseits zur Luftpumpe, anderseits zum Gasentwicklungsapparat führte und mit einem Hahn versehen war. Die CO_2 wurde aus Marmorstückchen und HCl bereitet, durch Na_2CO_3 und $KMnO_4$-Lösung geleitet und in zwei Liebigschen Kugelapparaten mit konzentrierter Schwefelsäure getrocknet; man liess sie so lange ins Freie entweichen, bis durch Absorption in Kalilauge die vollständige Vertreibung der Luft aus dem ganzen Apparate angezeigt wurde. Dann wurde die Verbindung mit dem Versuchsröhrchen hergestellt und dasselbe einige Male evakuiert und wieder mit CO_2 gefüllt; endlich wurde es (bis zum kapillaren Teile) in ein Dewarsches Gefäss gestellt, worin sich eine Mischung von Aceton mit fester CO_2 befand, durch welche vorgekühlte Luft geblasen wurde. Hiermit konnte eine Temperatur von $-105°$ erreicht werden; meistens genügte aber schon $-95°$. Wenn jetzt nach nochmaligem Evakuieren der Hahn zum CO_2-Apparat geöffnet wurde, strömte das Gas ins Röhrchen ein und kondensierte als fester Stoff. Wenn die gewünschte Quantität erreicht war, wurde das Röhrchen beim verengten Teile abgeschmolzen, aus dem Bade genommen, und nachdem es langsam auf Zimmertemperatur gelangt war, samt dem abgeschmolzenen Stücke gewogen. Die verlangte Menge konnte ich mit einer Genauigkeit von etwa 5% im voraus aus der Anzahl Blasen bestimmen, die durch die Waschflasche strömten; 80 Blasen gaben z. B. bei verschiedenen Versuchen: 295, 317, 300, 295, 296, 318, 313, 299, 301 mg. Bemerkt sei noch, dass selbst, wenn nur 0·2 bis 0·4% Luft in der Kohlensäure enthalten war, die Kondensation nicht sofort gelang; ich musste dann nochmals evakuieren, um (mit einem Teile der schon kondensierten CO_2) die Luft aus dem

[1]) Centnerszwer, Diese Zeitschr. **46**, 427 (1903).

Röhrchen zu vertreiben. Liess ich jetzt wieder CO_2 einströmen, so wurde eine genügende Menge kondensiert. Die so vorbereiteten Röhrchen wurden in verschiedenen Bädern untersucht, je nachdem bei Zimmertemperatur die feste Substanz sich gelöst hatte oder nicht. Im letztern Falle wurden die Röhrchen in einem kupfernen Rahmen befestigt und in ein grosses Becherglas mit Wasser gehängt. Dieses wurde nun sehr langsam erwärmt unter ständiger Bewegung des Rahmens, durch welche im Röhrchen selbst eine sehr intensive Durchmischung des Inhalts erreicht wurde; auch die Temperatur des Bades wurde in dieser Weise genügend gleichmässig gehalten. War nun die Sättigungstemperatur erreicht, dann wurde das Bad wenige Grade abkühlen gelassen, die Substanz im Röhrchen zur Kristallisation gebracht[1]) (starke Unterkühlung von z. B. 20° war meistens nötig) und das Röhrchen aufs neue ins Bad gehängt. Jetzt wurde die Badtemperatur jedesmal innerhalb eines Grades konstant gehalten und der Sättigungspunkt nochmals genau bestimmt. In ähnlicher Weise wurden die kritische Temperatur und die Entmischungstemperatur bestimmt.

Als kritische Temperatur habe ich die Temperatur angenommen, bei der sich im ganzen Röhrchen weisse Wolken zeigen. Dieser Erscheinung ging immer eine Opaleszenz und manchmal überdies noch eine blaue Farbe der fluiden Phase voran; niemals aber übertraf der Unterschied zwischen der Opaleszenz- und der kritischen Temperatur 0·5°. Das gleiche gilt für die Mischungstemperaturen. Die Bestimmungsfehler sind für den Sättigungspunkt weniger als 0·5°; für die kritischen Temperaturen noch kleiner. Wenn die Sättigungs- oder kritische Temperatur im Wasserbade unerreichbar waren, wurde der Rahmen mit dem Röhrchen in ein Luftbad gehängt und wieder unter steter Schwankung erwärmt. Die Genauigkeit der Bestimmungen ist dann, der bekannten Nachteile eines Luftbades wegen, nicht so gross wie sonst. Erwies sich die Sättigungstemperatur niedriger als Zimmertemperatur, dann wurde das Röhrchen in eine Kältemischung gestellt (erst ein Kryohydrat, dann eventuell feste CO_2 und Alkohol); nachdem die feste Substanz sich (auch wieder nach starker Unterkühlung) abgeschieden hatte, liess ich die Temperatur langsam steigen. Es war jetzt schwieriger, die genaue Temperatur zu finden; glücklicherweise waren aber diese Fälle nicht zahlreich, und grosse Genauigkeit war überdies zumal hier nicht erforderlich.

[1]) Alle Substanzen schieden sich in prachtvollen Kristallen aus; dieselbe Beobachtung ist schon von Smits (loc. cit. Systeme mit Äther) und von Walden (Diese Zeitschr. **42**, 452. 1903. $KJ-SO_2$) gemacht worden. Vielleicht ist es eine allgemeine Erscheinung bei Kristallisation aus Lösungsmitteln unter hohem Druck.

Die verschiedenen Substanzen waren meistens von Kahlbaum bezogen und für den vorliegenden Zweck genügend rein; mit wenigen Ausnahmen wurden sie daher nicht weiter destilliert oder umkristallisiert. Bei der Wahl der organischen Verbindungen waren die zwei leitenden Gedanken, soviel als möglich Körper aus verschiedenen Gruppen und von niedrigem Schmelzpunkt zu nehmen. (Es stellte sich nämlich alsbald ein Einfluss der Schmelztemperatur auf die Löslichkeit heraus).

4. Resultate.

A. Anorganische Substanzen.

Die ersten Versuche betrafen einige anorganische Salze. Sowohl Carbonate, wie $CaCO_3$ und Na_2CO_3, als Halogensalze, wie KBr, KJ und HgJ_2, erwiesen sich als vollkommen unlöslich; die kritische Temperatur war nicht merklich höher als die reiner CO_2. Die schon bekannte Löslichkeit von Jod fand ich bestätigt; sie erreicht aber den Betrag von 5% nicht. Wenn nun auch eine gewisse Analogie zwischen CO_2 und CS_2 besteht[1]), so ist doch das Lösungsvermögen der CO_2 viel kleiner als das des CS_2; CS_2 löst ja etwa 0·5% HgJ_2[2]) auf, und J ist darin reichlich löslich.

Wenn ich jetzt die Goreschen Ergebnisse[3]) mit den meinigen zusammenstelle, so werde ich zu der Folgerung berechtigt sein, dass anorganische Salze in flüssiger CO_2 unlöslich sind.

Unlöslich sind:

Halogensalze: $CaCl_2$, $HgCl_2$, HgJ_2, $HgCy_2$, $NaCl$, KBr, KJ.
Sulfate: $CuSO_4$, $FeSO_4$.
Nitrate: $AgNO_3$.
Carbonate: $CaCO_3$, Na_2CO_3.
Elemente: C, Si, Al, S, K, Na.
Weiter: As_2O_3, SiO_2, K_2SiF_6, Ca_2P_3, HPO_3, Schwefelphosphor, Natriumphosphid

und die in flüssiger SO_2 so erheblich löslichen quaternären Ammoniumsalze.

Löslich, aber wenig:

Borsäure, PCl_5, $AsBr_3$, $SbBr_3$, gelber P, J, Br[4]).

Alle diese Substanzen formen daher mit CO_2 Systeme, welche, was ihre kritischen Erscheinungen anbelangt, zur zweiten oder siebenten Klasse gehören.

[1]) Siehe Seite 678.
[2]) Arctowski, Zeitschr. f. anorg. Chemie **6**, 255 (1894).
[3]) Loc. cit. und Chem. News **50**, 124 (1884).
[4]) Dewar, Proc. Roy. Soc. **30**, 538 (1880).

B. Organische Substanzen.

a. Kohlenwasserstoffe.

Von Kuenen[1]) sind die Systeme $C_2H_2 + CO_2$ und $C_2H_6 + CO_2$ untersucht worden; er konnte zwischen den Temperaturen 7 und 33° keine Entmischung konstatieren. Dewar[2]) behauptet, im System $C_6H_6 + CO_2$ zwei flüssige Schichten gesehen zu haben; es ist aber fraglich, ob das System im Gleichgewicht war. Dewar gibt nämlich erstens an, dass der Inhalt des Rohres nicht gerührt wurde; zweitens, dass die zweite Schicht, nachdem sie durch Druckerhöhung aus dem Dampf über der ersten Flüssigkeit kondensiert war, bei konstant bleibender Temperatur und Druck nach einiger Zeit wieder verschwand. Diese Erscheinung kann nur erklärt werden durch die Annahme einer Verzögerung der Mischung von Flüssigkeit und kondensiertem Dampf, welche wohl niemand, der mit solchen Versuchen bekannt ist, fremd erscheinen wird. In einem später zu zitierenden Fall hat dann auch Kuenen gezeigt, dass bei energischem Rühren zwei von Dewar konstatierte Flüssigkeitsschichten sich vollkommen ineinander lösen. Wahrscheinlich werden also auch C_6H_6 und CO_2 sich in allen Verhältnissen mischen können.

Beim *p*-Xylol, Amylen und Pentan zeigte sich mir ebenfalls nie mehr als eine flüssige Phase. Einige Daten der kritischen Temperaturen seien angeführt:

	$C_5H_{10}-CO_2$.			
Zusammensetzung[3])	0	38		100
T_k	31°	103°		201°[4])
	$C_5H_{12}-CO_2$.			
Zusammensetzung	31·5	47·5	80	100[5])
T_k	85°	100°	160°	197°

Bezüglich des letzten Systems muss noch bemerkt werden, dass der Inhalt der Röhrchen mit 31·5 und 47·5% C_5H_{12} bei — 75° ganz fest wird und bei Erwärmung über ein grösseres Temperaturintervall schmilzt; im dritten Röhrchen zeigte sich bei — 90° noch keine feste Phase, wohl aber war die Flüssigkeit sehr viskös. Ob dieser feste Stoff eine Verbindung ist, oder Mischkristalle sich abscheiden, würde weiter untersucht werden müssen, wovon ich aber Abstand genommen habe. Die

[1]) Phil. Mag. (5) **44**, 174 (1897).

[2]) Loc. cit.

[3]) Die Zusammensetzung ist angegeben in Gewichtsprozenten Kohlenwasserstoff, bezogen auf den ganzen Inhalt.

[4]) Landolt-Börnstein, Tabellen.

[5]) S. Young, Trans. Chem. Soc. **71**, 446 (1897).

genannten Systeme gehören, wie ersichtlich, zur ersten Klasse. Zum zweiten Falle gehören wahrscheinlich die zwei festen von mir untersuchten Kohlenwasserstoffe, Naphtalin und Phenanthren. Das letztere (Schmelzpunkt 100°) löst sich praktisch nicht; das erste wird von Gore als löslich genannt. Die Löslichkeit erwies sich aber als ziemlich klein. Eine Lösung von 1% Naphtalin war schon unter 0° gesättigt und hatte eine $T_k = 33{\cdot}5°$. Ein System mit 8% $C_{10}H_8$ zeigte eine $T_k = 34{\cdot}5°$ in Gegenwart der festen Phase; 34·5° ist also die erste kritische Temperatur der gesättigten Lösung (P in Fig. 2). Die zweite (R) zu bestimmen, gelang nicht; wohl sah ich bei einem System mit einer Konzentration von 54% $C_{10}H_8$ die übrig gebliebene feste Substanz bei 64° schmelzen (der Schmelzpunkt des Naphtalins ist 80°). Da hatte man also wieder drei Phasen nebeneinander, und bei Wärmezufuhr vollzog sich die Umwandlung: feste + fluide → flüssige Phase, wobei der feste Stoff ganz verschwindet. Wenn diese Daten an sich auch wenig Wert haben, so zeigen sie jedenfalls, dass der zweite kritische Punkt niedriger als 64° liegt und bei kleinerer Konzentration als 54%.

Wenn wir annehmen, dass die Erhöhung der kritischen Temperatur proportional der Konzentration ist (wozu wir in sehr verdünnten Lösungen berechtigt sind), dann können wir die Konzentration der bei der kritischen Temperatur gesättigten Lösung berechnen. Eine einprozentige Lösung gibt eine Erhöhung von 2·5°; die gesättigte eine Erhöhung von 3·5°. Also ist Naphtalin bis zu einem Betrage von höchstens 1·5% in flüssiger CO_2 löslich.

Wir kommen also zum Schluss, dass bei den Kohlenwasserstoffen kein Fall von beschränkter Mischbarkeit mit CO_2 gefunden worden ist, dass aber feste Kohlenwasserstoffe wenig löslich sind.

b. Alkohole.

Blümcke[1]), Bohr[2]), Hempel und Seidel[3]) haben schon einige Versuche angestellt über Systeme aus CO_2 und Alkohole. Bohr bestimmte die Löslichkeit der CO_2 in C_2H_5OH bei verschiedenen Temperaturen unterm Druck einer Atmosphäre; dieses hat für unsern Zweck weiter kein Interesse. Blümcke hat beobachtet, dass bei 0, 17 und 25° CO_2 in C_2H_5OH in allen Verhältnissen löslich ist. Hempel und Seidel haben CH_3OH, C_3H_7OH, $(CH_3)_3COH$ und $C_5H_{11}OH$ mit CO_2 im molaren Verhältnis zusammengebracht und gefunden, dass diese Gemische

[1]) Wied. Ann. **30**, 243 (1887).
[2]) Drud. Ann. **1**, 244 (1900).
[3]) Ber. d. d. chem. Ges. **31**, 2997 (1898).

höhere Gefrierpunkte als die Alkohole selbst zeigen; sie schliessen daraus, dass die Monoalkylester der Kohlensäure entstanden seien. Nun liegen aber die Gefrierpunkte niedriger als die der reinen CO_2[1]), so dass die abgeschiedene feste Substanz wohl feste CO_2 gewesen sein kann; ausserdem liefert die Erstarrung eine porzellan- oder gallertartige Masse (wie auch die reinen Alkohole), und es wird von den genannten Autoren mitgeteilt, dass die Verflüssigung in einem grössern Temperaturintervall stattfindet. Da zudem jede nähere Beschreibung der Ausführung der Versuche fehlt, werden wir die Hempelsche Auffassung wohl mit grossem Vorbehalt annehmen müssen. Beim Propylalkohol beobachteten Hempel und Seidel beschränkte Löslichkeit bei Temperaturen unter 0°; den obern kritischen Punkt geben sie nicht an.

Ein von mir mit C_2H_5OH angestellter Versuch zeigte keine Entmischung im Temperaturgebiet von — 60 bis + 200°.

Beim C_3H_7OH fand ich Hempels und Seidels Angabe bestätigt; homogene Lösungen von 36·5%, bzw. 57·5% Alkohol trübten sich und schieden eine zweite Flüssigkeitsschicht bei — 24, bzw. — 30° aus. Isobutylalkohol zeigt ebenfalls Entmischung (51·5% Alkohol bei — 22°); n. Butylalkohol zeigt einen obern kritischen Punkt bei etwa — 18° und einer Zusammensetzung von 35% Alkohol. Bestimmt wurden die Mischtemperaturen:

	— 19°	— 17°	— 20°
bei der Zusammensetzung:	29·4%	38·3%	44·5%

Die Gebiete beschränkter Löslichkeit scheinen ziemlich nahe der CO_2-Seite zu liegen; es kann daher sehr wohl möglich sein, dass auch bei den andern genannten Alkoholen ein solches Gebiet vorhanden ist. Die Alkohole gehören also zur Klasse III.

Es dürfte lohnend sein, zu untersuchen, ob auch hier der obere kritische Punkt mit wachsender Anzahl von *C*-Atomen des Alkohols fällt, wie es bei Gemischen von CS_2 und Alkoholen[2]) und Kohlenwasserstoffen und Alkoholen[3]) der Fall ist. Dann würde also das Gebiet vollständiger Mischbarkeit sich bei höhern Alkoholen weiter ausbreiten, im Gegensatz zu den Systemen aus Wasser mit Alkoholen, aber in Übereinstimmung mit der Tatsache, dass die Association der Alkohole mit steigender Anzahl der *C*-Atome abnimmt[4]).

---

[1]) Tert. Butylalkohol ausgenommen.

[2]) Kuenen, Phil. Mag. (6) **6**, 643 (1903).

[3]) Kuenen, Phil. Mag. und Crismer, Bull. Soc. Chim. de Belgique **18**, 18 (1904).

[4]) van Laar, Kon. Akad. Amsterdam, März 1905, 666.

Jedenfalls ist aus den mitgeteilten Versuchen die Analogie der CO_2 mit CS_2 zutage getreten; ist doch CS_2 mit Kohlenwasserstoffen in allen Verhältnissen mischbar[1]), und zeigt er doch mit Alkoholen einen obern kritischen Punkt, gerade wie die CO_2.

c. Säuren, Anhydride.

Gore gibt als unlösliche Säuren an: Stearinsäure, Oxalsäure, Bernsteinsäure, Benzoesäure, Gallussäure (Klasse II oder VII). Lävulinsäure (Schmelzpunkt 33°) zeigte mir schon bei Zimmertemperatur zwei flüssige Schichten; Essigsäure löst sich schon bei — 18° zu einem Betrage von 21% (Klasse I).

Bernstein- und Phtalsäureanhydrid sind unlöslich; ebenfalls (wie Gore angibt) Tannin (Kasse II oder VII).

d. Äther.

Äthyläther ist in allen Verhältnissen löslich, wie auch Hempel und Seidel (loc. cit.) schon gefunden haben (Klasse I).

Salol (Schmelzpunkt 42°) ist nur beschränkt löslich; dass die eine Schicht sehr wenig Salol enthält, wird durch die Tatsache bewiesen, dass ihre kritische Temperatur 33° beträgt (Klasse IV).

Urethan (Schmelzpunkt 54°) ist das erste Beispiel der sechsten Klasse und zeigt also einen untern kritischen Punkt. Eine Lösung von 4% Urethan ist bei 23·5° gesättigt und teilt sich bei 30·5° in zwei Schichten, von welchen die obere bei 37° wieder ganz in Dampf verwandelt ist. Dann bleibt also bei höherer Temperatur die untere Schicht — flüssiges Urethan, worin sich CO_2 gelöst hat — neben ihrem Dampf bestehen, um zuletzt mit diesem Dampfe identisch zu werden, oder, anders gesagt, bis die gewöhnliche kritische Temperatur für Flüssigkeit—Dampf erreicht ist. An diesem System ist nun zum ersten Male die Existenz eines Quadrupelpunktes, wo eine feste Phase, zwei Flüssigkeiten und ein Dampf koexistieren, in dem Falle eines untern kritischen Punktes nachgewiesen worden[2]). Bei 25° nämlich (die Zusammensetzung war 24% Urethan) schmolz das feste Urethan unter der flüssigen CO_2 und ihrem Dampf zu einer zweiten Flüssigkeit, welche sich mit der CO_2 nicht mischte; es waren also bei 25° vier Phasen nebeneinander. Die Erscheinung ist vollständig dieselbe, wie in den zahlreichen Fällen, wo eine Substanz unter Wasser bei einer viel niedrigern Temperatur als ihre eigene Schmelztemperatur schmilzt (z. B. Benzoesäure). Wie schon

[1]) Rothmund, loc. cit.

[2]) Nachdem dieses gefunden worden war, hat Aten dieselbe Erscheinung beobachtet beim System: Pyridin-Methyljodid, diese Zeitschr. **54**, 124 (1905).

in § 2 gesagt, liegt jetzt der untere kritische Punkt unterm Quadrupelpunkte und ist daher nur an überschmolzenen Phasen zu realisieren. Dieses gelang aber an diesem Beispiel nicht; in andern Fällen war ich, wie sich zeigen wird, glücklicher.

e. Amide und Amine.

Harnstoff (Schmelzp. 132°) und Benzamid (Schmelzp. 128°) sind unlöslich (Klasse II oder VII), *p*-Toluidin (Schmelzp. 45°) gehört zu den Klassen IV oder VI; es zeigt nämlich einen Quadrupelpunkt bei 32°. Wie sich die Zusammensetzung der flüssigen Schichten ändert, ist nicht untersucht. Diphenylamin (Schmelzp. 53°) und α-Naphtylamin (Schmelzp. 51°) sind sehr wenig löslich. Von der ersten Substanz ist mittels der Bestimmung der pt-Projektion (siehe Seite 671) nachgewiesen worden, dass sie mit CO_2 ein zur siebenten Klasse gehörendes System darstellt. Ich werde dieses in einer spätern Abhandlung ausführlich besprechen.

f. Halogen- und Nitroderivate.

Bromoform (Schmelzp. 7·5°) und Kohlensäure.

Konzentration in % $CHBr_3$	Sättigungs-temperatur	T_k	
3·7	— 32 °	36°	T_k CO_2 = 31 °
4·9	— 30	37	
13·5	— 16	—	
24·0	— 8	—	Zersetzung bevor T_k erreicht wird
35·2	— 5	—	
46·5	— 5	—	Quadrupelpunkt
67·7	— 5	—	
92·1	— 3·5	—	

Von der Reihe $CHCl_3$, $CHBr_3$, CHJ_3 ist das Chloroform schon von Dewar (loc. cit.) untersucht worden; seine Versuche sind aber, wie schon beim Benzol bemerkt worden ist, nicht einwandsfrei. Es mag also zweifelhaft erscheinen, ob die von ihm behauptete beschränkte Mischbarkeit im Gebiet von 18—67° wirklich besteht. Das Bromoform zeigt wohl ein ausgedehntes Entmischungsgebiet, wie aus Fig. 7 und obenstehender Tabelle ersichtlich. Der Quadrupelpunkt liegt bei — 5°; es koexistieren festes $CHBr_3$, eine Lösung von CO_2 in flüssigem $CHBr_3$ (10% CO_2), eine Lösung von $CHBr_3$ in CO_2 (Konz. 30% $CHBr_3$), und ein Dampf, welcher wohl der CO_2-Achse noch näher liegt. Es gelang nicht, durch Erhitzung die beiden Schichten homogen zu mischen, und die Frage bleibt daher offen, ob die gegenseitige Löslichkeit sich bei Temperatursteigerung vergrössert oder abnimmt. Es gibt aber einen Versuch, welcher auf die erste Alternative hinweist. Aus der homogenen Lösung

von 24 % $CHBr_3$ schieden sich, wenn man sie unterkühlte, bei $-16°$ kleine, schwere Tröpfchen ab, welche sofort auf den Boden sanken. Wie aus der Figur leicht ersichtlich, wird durch diesen Versuch ein oberer kritischer Punkt wahrscheinlich.

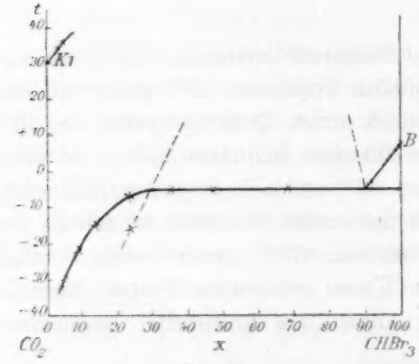


Fig. 7.

Über die bei K_1 anfangende kritische Linie findet sich näheres auf Seite 687. Jodoform (Schmelzpunkt 119°) erwies sich als ganz unlöslich (Klasse II oder VII. Wenn wir die beschränkte Löslichkeit des $CHBr_3$ in Betracht ziehen, ist Klasse VII die wahrscheinlichere).

Weiter stellte ich einige Versuche an mit p-$C_6H_4Cl_2$ und p-$C_6H_4Br_2$. Von der ersten Verbindung konnte ich die ganze Löslichkeitskurve bestimmen, welche, wie notwendig, im Schmelzpunkt des p-$C_6H_4Cl_2$ (52°) endet und ganz unter der kritischen Linie bleibt. Das System p-$C_6H_4Cl_2 + CO_2$ gehört also zu Klasse I. Die Löslichkeitskurve hat,

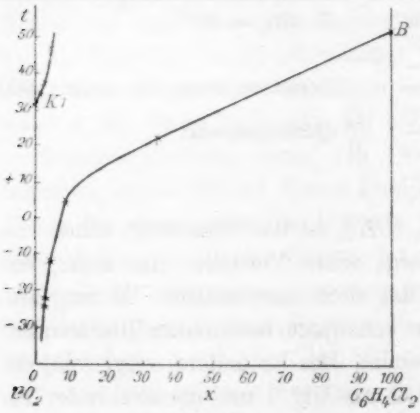


Fig. 8.

p-$C_6H_4Cl_2$ und CO_2.

Konzentration % $C_6H_4Cl_2$	Sättigungstemperatur	T_k
1·2	− 33 °	34°
2·5	− 23	37
3·8	− 11·5	—
4·9	− 10·5	47
8·5	+ 5	> 70
34·3	+ 22	

wie man in Fig. 8 sieht, eine eigentümliche Gestalt, etwa wie sie auch beim System Sn—Hg[1]) auftritt. Beim p-$C_6H_4Br_2$ (Schmelzp. 85°) scheint nun die Löslichkeitskurve (wohl des höhern Schmelzpunktes wegen) nach höherer Temperatur aufgerückt zu sein, so dass sie die kritische Kurve

[1]) van Heteren, Dissertation Amsterdam 1902 oder Zeitschr. f. anorg. Chemie **42**, 129 (1904).

schneidet, bevor ihre Umbiegung stattfindet: es tritt eine kritische Temperatur der gesättigten Lösung bei 33° auf, wo die Konzentration ungefähr 1·5 % beträgt. Die Löslichkeit ist also viel kleiner als die von p-$C_6H_4Cl_2$, und wir finden eine ähnliche Regel, wie sie für andere Fälle (Isomere und homologe Verbindungen) von Carnelley und Henry gegeben worden ist[1]), nämlich dass die Reihe der Löslichkeiten dieselbe ist, wie die Reihe der Schmelzpunkte.

Es hat vielleicht Interesse zu bemerken, dass auch in der bei der T_k der gesättigten Lösung entstandenen fluiden Phase das p-$C_6H_4Br_2$ sich bei Temperaturerhöhung wieder in grösserm Masse löst. So fand ich z. B., dass bei 65° $C_6H_4Br_2$ zum Betrage von 5 % löslich ist[2]): es besteht dann nur noch eine homogene fluide Phase. Dieses Beispiel schliesst sich also den Villardschen Versuchen über die Löslichkeit von Jod, Kampfer und Paraffin in Gasen unter hohem Druck[3]) an.

Eine andere Reihe wurde nun in Untersuchung genommen: o-, m-, p-Chlornitrobenzol (Schmelzp. 32·5, 44, 83°), o- und p-Bromnitrobenzol (Schmelzp. 56, 125°).

Das o-$C_6H_4NO_2Cl$ gehört zu Klasse VI; der Quadrupelpunkt liegt bei 7°, wo die eine flüssige Phase L_1 die Zusammensetzung 11 % $C_6H_4NO_2Cl$ hat (siehe Tabelle und Fig. 9 auf der folgenden Seite). Die Löslichkeit der zweiten Flüssigkeit in der ersten (L_1) nimmt bei höherer Temperatur ab, wie sich bei der Erwärmung eines Systems mit 5 % $C_6H_4NO_2Cl$ zeigt. Bei 2° ist alle feste Substanz in Lösung gegangen; bei 23° sehen wir die eine Flüssigkeit sich in zwei Schichten trennen. Die Konzentrationsänderungen der zweiten — $C_6H_4NO_2Cl$-reichern — Flüssigkeit zu bestimmen, ist mit der Methode der geschlossenen Röhrchen, d. h. bei konstantem Volumen, nicht immer möglich und ist denn auch hier, wie im folgenden Beispiel, nicht gelungen.

Das m-$C_6H_4NO_2Cl$ (Fig. 10) stimmt mit seinem o-Isomeren im allgemeinen überein. Die Flüssigkeit L_1 ist etwas konzentrierter: 15 %; die flüssige Phase L_2 aber enthält wie beim o-Derivat ungefähr 50 % $C_6H_4NO_2Cl$. An diesem System ist es zum ersten Male gelungen, einen untern kritischen Punkt metastabiler Flüssigkeiten zu konstatieren. Wenn ich nämlich ein Gemisch von 38 % $C_6H_4NO_2Cl$ über 18° erwärmt hatte und nun das dreiphasige System (L_1L_2D) abkühlen liess, dann mischten sich die Flüssigkeiten bei 10·5° ganz zu einer einzigen homogenen

[1]) Bakhuis Roozeboom, Heterogene Gleichgewichte **2**, (1) 321—324.

[2]) Diese Temperatur hängt natürlich vom Volumen ab, siehe Smits, loc. cit. S. 210, Fig. 13.

[3]) Journ. de Phys. (3) **5**, 453 (1896). Siehe auch Smits loc. cit.

flüssigen Phase, welche erst unter 0° plötzlich auskristallisierte. Fing ich aber noch vor dem Auskristallisieren wieder zu erwärmen an, dann trübte sich die Flüssigkeit bei 10·5° und trennte sich wieder in zwei Schichten. Dieser Fall ist das Analogon des von Alexejew (loc. cit.) entdeckten obern kritischen Punktes metastabiler Flüssigkeiten im System Salicylsäure—Wasser.

o-$C_6H_4ClNO_2 + CO_2$.

Konzentration	Sättigungs-temperatur	Entmischungs-temperatur	
1·0	— 32°	—	T_k = 34·5°
5·3	+ 2	23°	
10·1	6·5	8	
16·5	7	—	} Quadrupelpunkt
36·0	7	—	
53·8	8	—	} Bei 7° gibt es wieder vier Phasen
61·8	9	—	
65·8	11	—	

m-$C_6H_4ClNO_2 + CO_2$.

Konzentration	Sättigungs-temperatur	Entmischungs-temperatur	
1·8	— 1°	—	
11·2	+ 16·5	23°	T_k der obern Schicht 37°
38·2	7·5	—	Quadrupelpunkt
53·2	20	—	

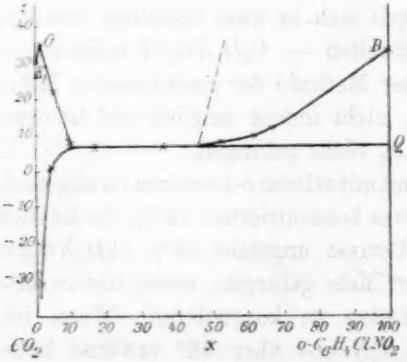


Fig. 9.

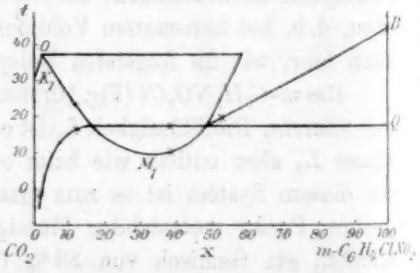


Fig. 10.

Beim p-$C_6H_4NO_2Cl$ zeigt sich wieder eine gesättigte Lösung mit einer kritischen Temperatur (37°). Der soviel höhere Schmelzpunkt scheint daher wieder denselben Einfluss wie bei $C_6H_4Cl_2$ und $C_6H_4Br_2$ zu haben, dass nämlich die Löslichkeitskurve nach höherer Temperatur aufgerückt ist. Die Löslichkeit der drei Isomeren bei etwa 35—40° in flüssiger

CO_2 scheint bei allen ungefähr denselben Wert zu haben (2 und 3 %). Es gibt in diesem System keine nebeneinander bestehende Flüssigkeiten; wohl aber kann man aus der festen und flüssigen Phase oberhalb 37° wieder eine flüssige und dampfförmige entstehen lassen, welch erstere dann als geschmolzenes p-$C_6H_4NO_2Cl$ zu betrachten ist, worin CO_2 gelöst ist. Berücksichtigt man, dass bei den Ortho- und Metaisomeren keine vollständige Mischung möglich ist, so müssen wir als wahrscheinlich hinstellen, dass auch die beim p-Derivat bei höherer Temperatur entstehende zweite Flüssigkeit mit der Lösung in flüssiger CO_2 nicht in allen Verhältnissen mischbar ist. Das jetzt besprochene System gehört dann zur siebenten Klasse.

Das o-$C_6H_4NO_2Br$ zeigt einen Quadrupelpunkt bei 17°; auch an dieser Substanz gelang es mir, bei Temperaturen unter 0° die vollständige Mischbarkeit der unterkühlten Flüssigkeiten festzustellen. Die Löslichkeit unterscheidet sich wieder nicht viel von der der Cl-Derivate; die kritische Temperatur der Flüssigkeit L_1 (Lösung in CO_2) beträgt nämlich 33·5°. Das p-$C_6H_4NO_2Br$ kann als unlöslich bezeichnet werden; die T_k der gesättigten Lösung ist 31°. Das gewonnene Zahlenmaterial ist nicht genügend (die Unterschiede scheinen ausserdem zu klein), um die Regel Carnelleys zu prüfen. Wohl scheint bei den p-Derivaten der höhere Schmelzpunkt wieder kleinere Löslichkeit zu veranlassen.

Auch die sechs Dichlornitrobenzole[1]) habe ich einer vergleichenden Prüfung unterzogen. Sie zeigen im allgemeinen dasselbe Verhalten wie die Monochlorderivate; die Löslichkeit hat ungefähr denselben Betrag; 1.2.3- und 1.3.2-$C_6H_4Cl_2NO_2$ haben eine kritische Temperatur der gesättigten Lösung (Klasse VII ist hier, wie oben, wahrscheinlicher als Klasse II), die übrigen Isomeren haben Quadrupelpunkte und untere kritische Punkte. Die Lage der Quadrupelpunkte scheint einigermassen mit der der Schmelzpunkte zusammenzuhängen. Wenn wir folgende kleine Tabelle entwerfen, dann bemerken wir, dass der Quadrupelpunkt bei dieser Klasse von Verbindungen ungefähr 27° unterm Schmelzpunkt liegt. Bei 1.4-$C_6H_4ClNO_2$ und 1.3.2-$C_6H_4Cl_2NO_2$ würde der Quadrupelpunkt, dieser Regel gemäss, resp. bei $\pm$ 56 und 43° liegen; bevor diese Temperaturen aber erreicht werden, ist die Lösung schon an ihre kritische Temperatur gelangt, oberhalb der keine zwei Flüssigkeiten mit Dampf mehr koexistieren können; daher wird ein Quadrupelpunkt unmöglich. Die einzige

[1]) Reiding, Dissertation Groningen 1904. Herrn Prof. Holleman, der mir diese Präparate wohlwollend zur Verfügung stellte, statte ich meinen herzlichen Dank ab.

Ausnahme der Regel ist dann das 1.2.3-$C_6H_1Cl_2NO_2$; vielleicht hängt dies mit der kleinern Löslichkeit zusammen.

1.2-$ClNO_2$	1.3-$ClNO_2$	1.4-$ClNO_2$	1.2.3-Cl_2NO_2	1.2.4-Cl_2NO_2	1.3.4-Cl_2NO_2	1.3.5-Cl_2NO_2	1.3.2-Cl_2NO_2	1.4.2-Cl_2NO_2
				Schmelzpunkt:				
32°	44°	83°	60°	43°	32°	65°	70°	54°
				Quadrupelpunkt:				
7°	18°	—	—	15·5°	4·5°	33°	—	30°
				Differenz:				
25°	26°	—	—	27·5°	27·5°	32°	—	24°

Bei den Systemen 1.2.4- und 1.4.2-$C_6H_3Cl_2NO_2 + CO_2$ gelang es wieder, die Flüssigkeiten zu unterkühlen und vollständig zu mischen (bei einer Temperatur unter 0°).

Es war nun wünschenswert, auch die Grundsubstanz aller dieser Derivate, das Nitrobenzol auf seine Löslichkeit in CO_2 zu prüfen. Auch hier zeigte sich beschränkte Mischbarkeit und ein unterer kritischer Punkt; eine Lösung von 28 % $C_6H_5NO_2$ trennte sich bei 30° in zwei Schichten. Der kritische Punkt wird wohl oberhalb der Löslichkeitskurve des festen Nitrobenzols liegen (die Sättigungstemperatur für die genannte Konzentration ist — 33°), wie z. B. auch bei Triäthylamin —Wasser der Fall ist (also Klasse V). Die Entmischung ist speziell bei diesem Stoffpaar bemerkenswert, weil aus den Messungen der Oberflächenenergie zu folgern ist, dass sowohl $C_6H_5NO_2$[1]), als CO_2[2]) nichtassociierte Substanzen sind. Und in Systemen normaler Stoffe ist beschränkte Löslichkeit noch nie konstatiert worden[3]). Die Kohlensäure hat aber schon mehrmals ein abweichendes Verhalten gezeigt, und wir sind daher noch nicht berechtigt, das System $C_6H_5NO_2 + CO_2$ als eine Ausnahme der Lehfeldtschen Regel zu betrachten.

Als allgemeines Resultat dieser Versuche finden wir also, dass Nitroverbindungen mit CO_2 Systeme mit beschränkter Löslichkeit im flüssigen Zustande geben.

g. Phenole.

Das Phenol nimmt unter allen untersuchten Substanzen eine Sonderstellung ein; liefert es doch mit CO_2 unter hohem Druck eine Verbindung, welche sich in ganz verschiedenen Kristallen abscheidet (Kuben), die einen viel höhern Schmelzpunkt haben als das Phenol. Diese Ver-

[1]) Ramsay und Shields, Diese Zeitschr. **12**, 433 (1893).
[2]) Eötvös, Wied. Ann. **27**, 452 (1886).
[3]) Lehfeldt, Phil. Mag. (5) **47**, 284 (1899).

bindung ist schon von Barth[1]) und Klepl[2]) beobachtet worden; aber auch sie haben dieselbe nicht weiter untersucht. Die von ihnen ausgeführte Analyse hat wohl wenig Wert.

Borneol (Schmelzp. 198°) ist sehr wenig löslich ($T_k = 33°$, Klasse II oder VII). Es liefert aber ein weiteres Beispiel von Lösung fester Stoffe in Dämpfen über ihrer kritischen Temperatur, wie auch der Fall war beim p-$C_6H_4Br_2$. Ein System von 3% Borneol wurde nämlich bei 70° vollständig homogen.

Thymol (Schmelzp. 44°) und m-Chlorphenol (Schmelzp. 29°) zeigen wieder beschränkte Löslichkeit; erstere Substanz obendrein einen Quadrupelpunkt bei 28° (also Klasse VI, bzw. V).

Zu den Klassen II oder VII gehören weiter noch m- und p-Nitrophenol (Schmelzp. 96, 115°), α-Dinitrophenol (Schmelzp. 112°) und Trinitrophenol (Pikrinsäure, Schmelzp. 122°). Das o-Nitrophenol dagegen gehört zu Klasse V. Wie aus der Fig. 11 ersichtlich, habe ich die Löslichkeitskurve und das Entmischungsgebiet ganz bestimmen können. Die Figur ist an sich deutlich; ich habe daher nur zwei Bemerkungen zu machen. Bei den Konzentrationen, bei denen die zwei Schichten auftreten, habe ich die kritischen Erscheinungen in der obern Flüssigkeit und dem Dampfe immer bei genau derselben Temperatur (39·5°) beobachtet.

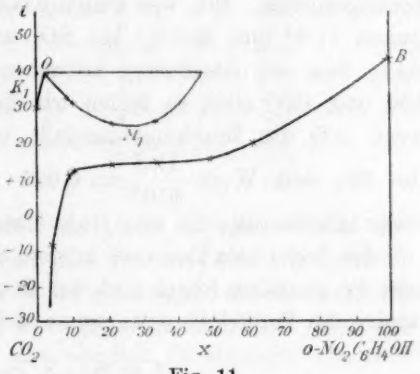


Fig. 11.

Die Löslichkeitskurve zeigt dieselbe Eigentümlichkeit, die von Alexe-

o-Nitrophenol und Kohlensäure.

Konzentration % $C_6H_4<^{NO_2}_{OH}$	Sättigungstemperatur	Entmischungstemperatur	
1·9	− 52°	—	$T_k = 39°$
4·2	− 8·5	—	
8·4	+ 11·5	32·5°	T_k der obern Schicht 39·5°
10·0	12·5	31	
21·2	14	25	
33·8	15	26	
48·5	16	—	
60·7	20	—	

[1]) Lieb. Ann. **148**, 49 (1868). [2]) Journ. f. prakt. Chemie **25**, 464 (1882).

jew (loc. cit.) beim System Salicylsäure—Wasser gefunden wurde: einen fast horizontalen Teil in dem Konzentrationsgebiet, wo später die Entmischung auftreten wird.

C. Die Erhöhung der kritischen Temperatur.

Centnerszwer[1]) hat bei seinen Untersuchungen über die kritische Temperatur der Lösungen in SO_2 und NH_3 eine bemerkenswerte Regel, ein Analogon zu der der Siedepunktserhöhung, gefunden. Berechnet man nämlich die Erhöhung der kritischen Temperatur auf Mole in 100 g Lösungsmittel, so erweist sie sich als unabhängig von der Natur des gelösten Stoffes. van't Hoff versuchte, nach Kenntnisnahme der genannten Arbeit ein Annäherungsgesetz[2]) abzuleiten und kam dabei zu dem Resultate, dass die molekulare Erhöhung der kritischen Temperatur[3]) einer Lösung proportional ist der kritischen Temperatur des Lösungsmittels. Die von Centnerszwer gefundenen Erhöhungen betrugen 11·3° (pro Mol-%) bei SO_2 und 13·0° bei NH_3. Berücksichtigt man, dass die (absoluten) kritischen Temperaturen dieser Substanzen 430 und 405° sind, so finden wir die van't Hoffsche Regel bestätigt: wenn ΔT_k die Erhöhung darstellt, muss $\Delta T_k = fT_k$, und f bekommt für SO_2 den Wert $\frac{11{\cdot}3}{430^0} = 0{\cdot}027$ und für NH_3 $\frac{13{\cdot}0}{405^0} = 0{\cdot}032$. In erster Annäherung ist also f als eine Konstante zu betrachten.

Ich hatte nun bei den mitgeteilten Versuchen mehrfach Gelegenheit, die genannte Regel auch bei CO_2 als Lösungsmittel zu prüfen. Die empirische Formel Centnerszwers lautet:

$$\Delta = \theta - \theta_0 = K\frac{100\,S}{ML},$$

wo θ_0 die kritische Temperatur des reinen Lösungsmittels ist, und θ die einer Lösung, welche S g gelöste Substanz in L g Lösungsmittel enthält; M ist das Molekulargewicht des gelösten Stoffes, K eine Konstante. In beistehender Tabelle findet man die gelöste Substanz, die Konzentration (in g gelösten Stoffes pro 100 g CO_2), die Differenz $\Delta = \theta - \theta_0$, und zum Schlusse die Konstante K, der obigen Formel gemäss berechnet[4]). Es sei gleich gesagt, dass, weil diese Versuche für mich nur eine Nebensache waren, sie nicht mit so viel Sorgfalt als die Cent-

[1]) Diese Zeitschr. **46**, 427 (1903). [2]) Chem. Weekblad **1**, 93 (1903).

[3]) Die Definition dieser Grösse ist analog der der molekularen Siedepunktserhöhung.

[4]) Es wurden nur die Versuche berechnet, wo Flüssigkeit und Dampf gleiche Volumina hatten und also genau die kritische Temperatur gefunden wurde. Vergl. Centnerszwer, loc. cit.

nerszwerschen ausgeführt sind, und deshalb auch nicht eine so grosse Genauigkeit beanspruchen. Wir sehen aber dennoch in roher Annäherung die Regel bestätigt. Berechnen wir nun den Mittelwert für K, so finden wir 386; beziehen wir aber diese Erhöhung nicht mehr auf 100 g, sondern auf 100 Mole Lösungsmittel, dann bekommen wir $\frac{386}{44} = 8{\cdot}8°$ als Erhöhung der kritischen Temperatur der CO_2 durch ein Mol-% gelösten Stoff Da nun die T_k der $CO_2 = 304°$ ist, erhält die van't Hoffsche Konstante f den Wert $\frac{8{\cdot}8}{304} = 0{\cdot}028$; in bemerkenswerter Übereinstimmung mit dem für SO_2 und NH_3 gefundenen Betrage.

Substanz	Konzentration $100\,S/L$	Δ	K
p-$C_6H_4Cl_2$	1·22	3°	359
„	2·45	6	351
„	4·9	16	456
$CHBr_3$	3·7	5	328
„	4·9	6	292
p-$C_6H_4Br_2$	1·2	2	384
o-$C_6H_4ClNO_2$	1·05	3·5	518
$C_{10}H_8$	1·0	2·5	320
1.3.5-$C_6H_3Cl_2NO_2$	2·0	5	471

Da nun aber die Ableitung der Regel sehr unsicher scheint, hat van Laar auf anderm Wege versucht, eine Formel für die betreffende Grösse herzuleiten, welche ebenfalls mit den experimentellen Befunden in Übereinstimmung ist[1]), aber zudem zeigt, dass der Wert f nur zufällig konstant scheint. Er erweist sich nämlich als abhängig von dem Verhältnis der kritischen Temperaturen von Lösungsmittel und gelöster Substanz, und dieses Verhältnis ist nun bei allen untersuchten Beispielen ungefähr gleich und in der Nähe von 2·3 gelegen.

5. Zusammenfassung.

1. Es wurden verschiedene anorganische und organische Substanzen, sowohl flüssige als feste, auf ihre Löslichkeit in flüssiger Kohlensäure geprüft. Die untersuchten Systeme gliedern sich in drei Gruppen:

a. Vollständige Mischbarkeit im flüssigen Zustande und eine Löslichkeitslinie, welche über ihre ganze Breite unter der kritischen Linie läuft, zeigt sich bei p-Dichlorbenzol, Essigsäure (?), Kampfer[2]), Äthyl-

[1]) Versl. Kon. Akad. van Wetensch. Amsterdam, Juli 1905, 108 oder Archiv. néerl. sciences ex. et nat. (2) **10**, 373 (1905).

[2]) Kampfer löst sich wie auch in SO_2 sehr reichlich in CO_2: eine Mischung

alkohol (?), Schwefelkohlenstoff (Kuenen), Äther, Pentan, Amylen, Acetylen, Benzol, *p*-Xylol.

b. Die Löslichkeitslinie schneidet die kritische: es gibt eine kritische Temperatur einer gesättigten Lösung bei Naphtalin, Phenanthren, Jodoform, *p*-Dibrombenzol, Borneol, substituierten Phenolen (ausser Nitrophenol), *p*-Chlor(-Brom-)nitrobenzol, 1.2.3- und 1.3.2-Dichlornitrobenzol, Phtal- und Bernsteinsäureanhydrid, *α*-Naphtylamin, Harnstoff, Benzamid, und fast allen anorganischen Substanzen, Gase ausgenommen.

c. Beschränkte Löslichkeit der Flüssigkeiten findet sich bei: Propyl-, Butyl-, Isobutylalkohol, Bromoform, bei allen welchen Systemen die Löslichkeit bei Erwärmung zunimmt; ferner bei Urethan, Thymol, *o*-Nitrophenol, Nitrobenzol, den unter b. nicht genannten Mono- und Dichlornitrobenzolen, *o*-Bromnitrobenzol, wo die gegenseitige Löslichkeit bei Erhitzung abnimmt.

Es scheinen also die flüchtigen Substanzen in allen Verhältnissen in flüssiger CO_2 löslich zu sein (Alkohole und Wasser ausgenommen); nicht oder wenig flüchtige aber sind im allgemeinen fast unlöslich. Der Lage des Schmelzpunktes entsprechend, bleibt entweder neben der Lösung in CO_2 die feste Substanz bestehen, oder es bildet sich eine zweite flüssige Schicht. Jenes geschieht im allgemeinen bei Verbindungen mit Schmelzpunkten, höher als $\pm 60°$; bei solchen Systemen finden wir dann auch die von Smits entdeckte Erscheinung einer kritischen Temperatur bei einer gesättigten Lösung (Typus: Äther—Anthrachinon).

2. Der bis jetzt als selten betrachtete Entmischungstypus mit einem untern kritischen Punkte wurde bei der CO_2 sehr oft beobachtet.

3. Es wurden verschiedene Beispiele gefunden, bei denen ein unterer kritischer Punkt bei unterkühlten Flüssigkeiten auftrat.

4. Die flüssige CO_2 unterscheidet sich stark von andern kondensierten Gasen, wie SO_2 und NH_3, welche anorganische Salze leicht lösen, oder wie HCl, HBr, HJ, H_2S, in denen viele organische Körper reichlich löslich sind. Es steht, im Gegenteile, dem flüssigen Cyan näher, das ebenfalls nur ein sehr geringes Lösungsvermögen zeigt.

Es ist mir eine angenehme Pflicht, zum Schlusse Herrn Prof. Bakhuis Roozeboom für seine freundliche Unterstützung bei der Ausführung dieser Arbeit herzlichen Dank abzustatten.

mit 21% Kampfer ist selbst bei — 50° noch ganz flüssig; erst bei — 60° wird die ganze Masse fest.

Amsterdam, Anorg. Chem. Laboratorium der Universität, Oktober 1905.

Über kritische Temperaturen der Lösungen. II.

Die Regel von Straus und Pawlewski.

Von

M. Centnerszwer und **M. Zoppi.**

(Mit 6 Figuren im Text.)

1. O. Straus und Br. Pawlewski haben im Jahre 1881 folgende Regel aufgestellt: die kritischen Temperaturen der Gemische zweier flüchtiger Stoffe liegen zwischen den kritischen Temperaturen der Bestandteile und lassen sich aus letztern auf Grund der Mischungsregel berechnen. Sind α und β die Volumina der zur Mischung verwendeten Flüssigkeiten, τ_1 und τ_2 ihre kritischen Temperaturen, so ist die kritische Temperatur der Mischung T_r:

$$T_r = \frac{\alpha\tau_1 + \beta\tau_2}{\alpha + \beta}.$$

Die Regel ist mehrfach geprüft worden, am eingehendsten wohl von G. C. Schmidt, welcher sie an elf Gemischen genügend gut bestätigt fand.

Obwohl nun durch die Untersuchungen von Kuenen die Allgemeingültigkeit der Regel von Straus und Pawlewski unbestreitbar widerlegt wurde, so schien es immerhin von Interesse zu prüfen, wie genau sich diese Regel in einem — nach den vorhandenen Literaturangaben — scheinbar gut stimmenden Falle der Erfahrung anpasst. Eine derartige Prüfung schien umso mehr geboten, weil durch die neuern Arbeiten dargetan wurde, welchen enormen Einfluss eingeschlossene Luft und ungenügende Durchmischung des Rohrinhalts auf die kritischen Phänomene ausüben können, — Faktoren, welche in den ältern Untersuchungen meist gar nicht gewürdigt waren.

Es erschien weiter als wünschenswert, in dem gewählten System die vollständige Fläche *TVS*, welche die Beziehung zwischen der Temperatur, Konzentration und den spezifischen Volumina der Flüssigkeit und des Dampfes ausdrückt, möglichst genau festzulegen.

Als Beispiel ist das System: Äthyläther + Methylalkohol ge-

wählt worden, dessen beide Bestandteile genügend niedrige kritische Temperaturen besitzen und in genügender Reinheit zu erhalten sind.

Das Resultat der mitzuteilenden Versuche lautet dahin, dass auch in diesem Fall die Regel von Straus und Pawlewski nicht nur quantitativ, sondern auch qualitativ nicht übereinstimmt: die kritischen Temperaturen der Gemische von Äther und Methylalkohol sind niedriger als die nach der Mischungsregel berechneten, und einige von ihnen sind niedriger als die kritische Temperatur des reinen Äthers. Wir haben somit einen Fall mit einem Minimum der kritischen Temperatur.

2. Die Methode war dieselbe, welche in frühern Fällen[1]) angewandt und ausprobiert wurde.

Eine Anzahl von Nattererschen Röhrchen (12—14) wurde mit dem Gemisch von einer gegebenen Konzentration bis zu verschiedenen Höhen luftfrei gefüllt und zugeschmolzen. Es wurde dann ermittelt:

a. Die mittlere Dichte jeder Röhre mit der Mohrschen Wage, d.

b. Die Temperatur, bei welcher der Meniskus beim Erwärmen verschwindet, bzw. beim Abkühlen wiedererscheint.

Aus den ermittelten Daten wurden dann für die verschiedenen Gemische Grenzkurven konstruiert, indem als Abszissen die Dichten, als Ordinaten die zugehörigen Temperaturen eingetragen wurden. Diese Grenzkurvenschar ist in Fig. 2 dargestellt.

3. Einige Worte sind noch über die Füllung der Röhrchen und die Ermittlung ihrer Konzentration zu sagen. Es wurden hierbei zwei verschiedene Verfahren eingeschlagen.

Nach dem ersten Verfahren wurde das Gemisch aus einem grössern Vorrat direkt in die gut evakuierten Versuchsröhrchen hineindestilliert, wie in der frühern Mitteilung ausführlich beschrieben. Die Zusammensetzung des Inhalts wurde nach dem Versuch auf Grund des spezifischen Gewichts einiger Proben ermittelt. Dieses Verfahren leistete bei Gemischen mit einem grossen Überschuss des einen Bestandteils, insbesondere bei Gemischen mit einem Überschuss an Äthyläther gute Dienste. Bei Gemischen mittlerer Konzentration unterlag die Zusammensetzung des ursprünglichen Gemisches und der Destillate einer stetigen Veränderung; daher entsprachen die verschiedenen Röhrchen nicht genau derselben Zusammensetzung. Am meisten tritt dieser Fehler in der Serie V hervor, welche 81·8% Methylalkohol enthalten sollte. An-

[1]) Diese Zeitschr. **46**, 438 (1903); **49**, 199 (1904). Der daselbst beschriebene Apparat wird von Herrn Universitätsmechaniker Fritz Köhler, Leipzig-R. geliefert.

gewandt wurde dieses Verfahren bei der Herstellung der Gemische I, II, III, V und VI.

Das zweite Verfahren gestaltete sich weit einfacher: das im gewünschten Verhältnis hergestellte Gemisch wurde direkt in die Versuchsröhrchen eingefüllt. Die Versuchsröhrchen hatten zu diesem Zweck die in Fig. 1 abgebildete Form. Das untere verdickte Ende der Kapillare k wurde in das Gemisch von bekannter Zusammensetzung getaucht, das obere, gleichfalls verdickte Ende der Kapillare k_1 wurde durch einen Gummischlauch mit einer Woulffschen Flasche und der Luftpumpe verbunden. Durch langsame Luftverdünnung wurde die Flüssigkeit bis zur gewünschten Höhe in das Versuchsrohr aufgesogen. Dann wurde das untere Ende der Kapillare im Quecksilber, welches sich am Boden der Probierröhre befand, eingesenkt, und der untere Teil des Röhrchens mit dem Quecksilber angefüllt. Sobald das Äther—Alkoholgemisch die obere Kapillare k_1 anfüllte, wurde durch den Quetschhahn die Verbindung mit der Luftpumpe abgesperrt und die Kapillare mittels einer Sparflamme ausgezogen und abgeschmolzen. Das mit der zu untersuchenden Flüssigkeit und mit Quecksilber vollständig angefüllte Röhrchen wird aus dem Probierrohr herausgenommen und jetzt das untere Ende der Kapillare k mit der Luftpumpe verbunden. Dabei bleibt das Röhrchen in vertikaler Stellung, und in dem Masse, wie die Luftverdünnung fortschreitet, wird das Quecksilber durch die Kapillare k in die zwischengeschaltete Woulffsche Flasche entleert. Sobald dies geschehen, und die Kapillare k mit dem Äther—Alkoholgemisch gefüllt erscheint wird der Quetschhahn geschlossen, das Versuchsröhrchen sanft geneigt, und die untere Kapillare mit der Sparflamme ausgezogen und abgeschmolzen. Dabei siedet die Flüssigkeit im Kapillarrohr, ohne dass ein Springen zu befürchten wäre. Zum Schluss werden die abgeschmolzenen Enden der beiden Kapillaren zu kleinen Kugeln verdickt. Die Analyse des Inhalts der Röhrchen fällt hier fort, da das Gemisch aus bekannten Mengen der beiden Bestandteile hergestellt wurde. In dieser Weise wurden die Röhrchen der Serie IV hergestellt.

Bei dieser Füllungsart ist die Gleichheit der Zusammensetzung verschiedener Röhrchen weit besser garantiert. Ein Fehler beruht darin, dass etwas Luft in den Röhrchen miteingeschlossen bleibt, und zwar diejenige Menge, welche von vornherein in dem Äther—Alkoholgemisch gelöst enthalten war. Jedoch liess sich — durch besonders angestellte Versuche — beweisen, dass dieser Fehler verschwindend gering ist[1]).

[1]) Vgl. Tabelle 2.

4. Die physikalische Analyse der nach dem ersten Verfahren hergestellten Gemische geschah — wie oben erwähnt — durch Bestimmung des spezifischen Gewichts der untersuchten Proben.

Zwei Serien von Gemischen des Äthers mit Methylalkohol wurden nach bekannten Gewichtsmengen hergestellt, und ihre spezifischen Gewichte bei 25° mit dem Ostwaldschen Pyknometer (5 ccm Inhalt) be-

Fig. 1.
Füllung einer Versuchsröhre.

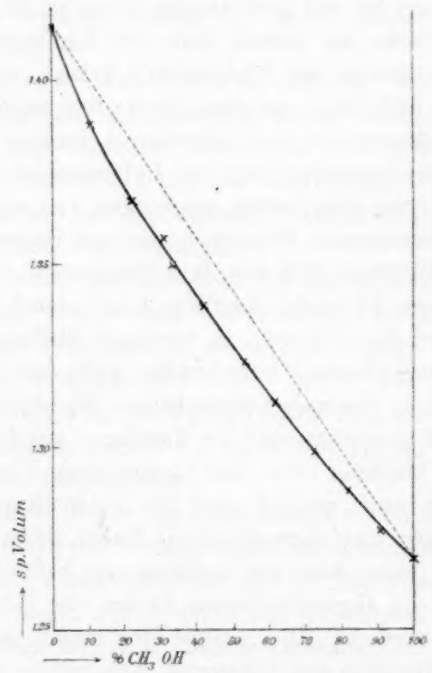


Fig. 2.
Spezifische Volumina
der Gemische von Äther und Methylalkohol.

stimmt. Die nachfolgende Tabelle enthält die auf diese Weise erhaltenen spezifischen Volumina und daneben die nach der Mischungsregel sich ergebenden Werte (berechnet unter der Voraussetzung, dass das Volumen der Mischung sich additiv aus den Volumen der beiden Bestandteile zusammensetzt). Dieselbe Abhängigkeit des spezifischen Volumens von der Zusammensetzung wird durch die in Fig. 2 gezeichnete Kurve zur Anschauung gebracht.

Wie aus der Tabelle und aus der zugehörigen Kurve ersichtlich, findet beim Vermischen von Äther mit Methylalkohol eine bedeutende Kontraktion statt, welche dann besonders zum Ausdruck kommt, wenn wenig Methylalkohol mit einem Überschuss von Äther zusammengebracht wird.

Tabelle 1.

Spezifische Volumina der Gemische von Äthyläther und Methylalkohol bei 25°.

Gewichtsprozente Alkohol	Spezif. Volumina beobachtet	Spezif. Volumina berechnet	Δ
0	1·414	1·414	0
11·2	1·388	1·398	0·010
22·2	1·368	1·382	0·014
31·2	1·357	1·369	0·012
33·1	1·350	1·366	0·016
42·0	1·339	1·354	0·015
52·9	1·323	1·338	0·015
61·5	1·313	1·325	0·012
72·9	1·299	1·309	0·010
81·8	1·288	1·296	0·008
90·9	1·277	1·283	0·006
100	1·270	1·270	0

Das spezifische Gewicht des Destillats wurde in der Weise bestimmt, dass die untersuchten Röhrchen geöffnet wurden und ihr Inhalt in ein kleines Pyknometer (Volumen ca. 0·5 ccm) übergeführt. Dazu wurden diejenigen Röhrchen verwendet, in denen der Meniskus in der Mitte verschwand.

Aus dem gefundenen spezifischen Gewicht wurde der Gehalt des Gemisches mittels einer „analytisch-graphischen" Interpolation ermittelt[1]).

5. Dem Einfluss der eingeschlossenen Luft auf die kritischen Erscheinungen ist — in Hinsicht auf die möglichen Fehler des zweiten Verfahrens — eine besondere Aufmerksamkeit gewidmet worden.

Dieser Einfluss wird durch die folgende Versuchsreihe illustriert. Die erste Spalte bezieht sich auf Röhrchen, welche mit reinem Äther nach dem ersten Verfahren völlig luftfrei angefüllt worden sind. Die zweite Spalte bezieht sich auf Röhrchen, welche gleichfalls mit reinem Äther nach dem zweiten Verfahren gefüllt wurden; diese Röhrchen enthalten nach ihrer Füllungsart eine gewisse Menge Luft, welche im Äther von vornherein gelöst war. Die in der dritten Spalte ange-

[1]) Vgl. Zawidzki, Diese Zeitschr. **35**, 139 (1900).

führten Röhrchen sind in gewöhnlicher Weise mit reinem Äther beschickt und zugeschmolzen worden; sie enthalten eine Menge Luft, welche ungefähr zwei Drittel des Volumens des Röhrchens bei Atmosphärendruck und Zimmertemperatur ausfüllt.

Tabelle 2.

Einfluss der Luft auf die kritischen Erscheinungen in Nattererschen Röhrchen.

Reiner Äther.

I. Völlig luftfrei gefüllte Röhrchen			II. Mit lufthaltigem Äther gefüllte Röhrchen	
	δ	ϑ	δ	ϑ
↘	0·2231	194·05°	↓	0·2302	194·35°
↓	0·2558	194·50	↓	0·2378	194·35
↗	0·2843	194·10	↔	0·2687	194·25
		ϑ_0 = 194·22°	↔	0·2757	194·25
			↗	0·2909	194·25
			↗	0·3048	194·25
					ϑ = 194·25°

III.

Mit Äther und mit Luft von Atmosphärendruck gefüllte Röhrchen

	δ*)	ϑ
↑	—	194·35
↔	—	194·55
↔	—	194·25
		ϑ_0 = 194·38°

*) Die mittlern Dichten sind nicht bestimmt worden.

Die eben mitgeteilte Versuchsreihe führt zu dem überraschenden Ergebnis, dass die eingeschlossene Luft keinen so grossen Einfluss auf die Bestimmung der kritischen Temperatur ausübt, wie das im allgemeinen wohl angenommen zu werden scheint. Vergleicht man nämlich die am Schluss jeder Spalte angegebenen Mittelwerte der kritischen Temperatur und berücksichtigt ausserdem, dass die Versuche mit verschiedenen Portionen des Äthers und zu verschiedenen Zeiten angestellt wurden, so kommt man zu dem Ergebnis, dass alle drei Werte überraschend gut miteinander übereinstimmen. Voraussetzung ist dabei natürlich eine ständige Durchmischung des Inhalts.

Der einzige Unterschied, der sich zwischen den Röhrchen der ersten und der zweiten Serie offenbart, liegt vielleicht darin, dass im letztern Fall der höchste Wert von ϑ nicht beim kritischen Füllungsgrade, sondern bei einem niedrigern Wert von δ auftritt, was — wenn

es nicht durch zufällige Versuchsfehler bedingt wird — auf eine retrograde Kondensation erster Art im System: Luft + Äthyläther, hindeuten könnte.

Von den Röhrchen der dritten Serie sind mehrere beim Erwärmen im Bade geplatzt.

Von der Geringfügigkeit des Einflusses der Luft zeugen auch einige Beobachtungen, welche zufällig im Laufe der Untersuchung an mehrern Röhrchen mit Gemischen gemacht wurden, in welche beim Zuschmelzen Luft eindrang: es ist in derartigen Fällen bemerkt worden, dass die auf diese Röhrchen bezüglichen Punkte nicht wesentlich von der Kurve abwichen.

Eine Erklärung dieses eigentümlichen Umstandes kann vielleicht darin gesucht werden, dass die eingeschlossene Luft, wenngleich dem Volumen nach bedeutend, so doch der Masse nach nur einen geringen Bruchteil des Systems bildet und daher auch nur in geringem Grade die kritische Temperatur beeinflussen[1]) kann.

6. Viel deutlicher ist der Einfluss der Durchmischung des Rohrinhalts zu erkennen. Ein Beispiel sei als Illustration herausgegriffen:

Ein Röhrchen mit einem Gemisch von 49·7% CH_3OH.

		Temperatur des Verschwindens	Temperatur des Wiedererscheinens	
	δ	des Meniskus		
×	0·2671	211·40°	209·50°	in Ruhe
		210·35°	210·30°	beim Schwenken

Dieses Verhalten ist typisch: wenn das Versuchsrohr sich in Ruhe befindet, so verschwindet der Meniskus bei einer viel höhern Temperatur, als die kritische, und erscheint bei einer niedrigern Temperatur, als die kritische. Beide Temperaturen hängen aber offenbar von der Geschwindigkeit des Erwärmens und von der „Vorgeschichte“ des Röhrchens ab.

7. In der weiter unten angegebenen Tabelle 3 haben wir unser gesamtes Versuchsmaterial zusammengestellt. δ bezeichnet die Dichte der flüssigen, bzw. der dampfförmigen Phase, ϑ die zugehörige Siede- bzw. Tautemperatur.

Zeichnet man in ein Koordinatennetz die Werte von δ als Abszissen, die Werte von ϑ als Ordinaten, so bekommt man für jedes Gemisch eine oben geschlossene Kurve (vgl. z. B. Fig. 4), welche die Abhängig-

[1]) Falls man auf diesen Fall die Regel von Straus und Pawlewski anwendet.

Tabelle 3.

Die Sättigungskurven der Gemische von Äther und Methylalkohol.

Gemisch I.

Spez. Gewicht bei 25° = 0·7129

Zusammensetzung: { 4·9% Alkohol, 95·1% Äther

	δ	ϑ
↓	0·1054	178·2°
↓	0·1370	186·3
↓	0·1813	191·9
↓	0·2339	194·0
↘	0·2543	194·0
⟷	0·2720	193·4
↗	0·2872	193·8
↑	0·3109	193·5
↑	0·3449	192·7
↑	0·3792	188·6
↑	0·4174	182·0
↑	0·4523	173·5

Gemisch II.

Spez. Gewicht bei 25° = 0·7158

Zusammensetzung: { 7·2% Alkohol, 92·8% Äther

	δ	ϑ
↓	0·0861	171·6°
↓	0·1030	176·3
↓	0·1469	187·3
↓	0·1840	192·9
↓	0·2235	194·1
↘	0·2697	194·5
⟷	0·2815	194·5
↗	0·2888	194·3
↑	0·2985	194·2
↑	0·3325	193·3
↑	0·3756	189·8
↑	0·4100	185·0
↑	0·4505	179·3

Gemisch III.

Spez. Gewicht bei 25° = 0·7281

Zusammensetzung: { 19·3% Alkohol, 80·7% Äther

	δ	ϑ
↓	0·1017	180·1°
↓	0·1387	190·4
↓	0·1812	195·8
↓	0·2166	197·4
⟷	0·2627	197·9
↗	0·2773	198·1
↗	0·2885	198·1
↑	0·3042	198·3
↑	0·3526	197·0
↑	0·3818	193·9
↑	0·4227	189·1
↑	0·4724	176·5

Gemisch IV.

Zusammensetzung: { 49·7% Alkohol, 50·3% Äther

	δ	ϑ
↓	0·0947	197·7°
↓	0·1014	199·3
↓	0·1505	209·7
↓	0·2141	213·2
↘	0·2510	214·5
↘	0·2671	213·0
⟷	0·2735	212·8
↗	0·2918	212·9
↑	0·3699	210·5
↑	0·4358	202·5

keit der Dichte der Flüssigkeit und des gesättigten Dampfes (von gleicher Zusammensetzung) von der Temperatur zum Ausdruck bringt.

Eine derartige Kurve ist für reine (einheitliche) Flüssigkeiten zum ersten Male von Cailletet und Mathias realisiert worden und ist vom letztgenannten Forscher als „Dichtekurve" bezeichnet worden[1]).

[1]) Mathias, Point critique p. 6. Paris 1904.

Gemisch V.

Spez. Gewicht bei 25° = 0·7754

Zusammensetzung: { 81·8% Alkohol, 18·2% Äther }

	δ	ϑ
↓	0·1034	215·1°
↓	0·1463	221·8
↓	0·1944	225·5
↘	0·2341	230·4
⟷	0·2718	**230·6**
↗	0·2952	230·0
↑	0·3098	228·8
↑	0·3131	230·4
↑	0·3572	229·3
↑	0·4734	223·6
↑	0·4942	213·2

Gemisch VI.

Spez. Gewicht bei 25° = 0·7807

Zusammensetzung: { 89·4% Alkohol, 10·6% Äther }

	δ	ϑ
↓	0·1126	222·6°
↓	0·1508	230·3
↓	0·1931	233·7
↘	0·2446	234·8
⟷	0·2669	**234·9**
↗	0·2970	235·1
↑	0·3149	235·4
↑	0·3187	235·8
↑	0·3814	233·0
↑	0·4145	230·1
↑	0·4505	225·0
↑	0·4995	217·8

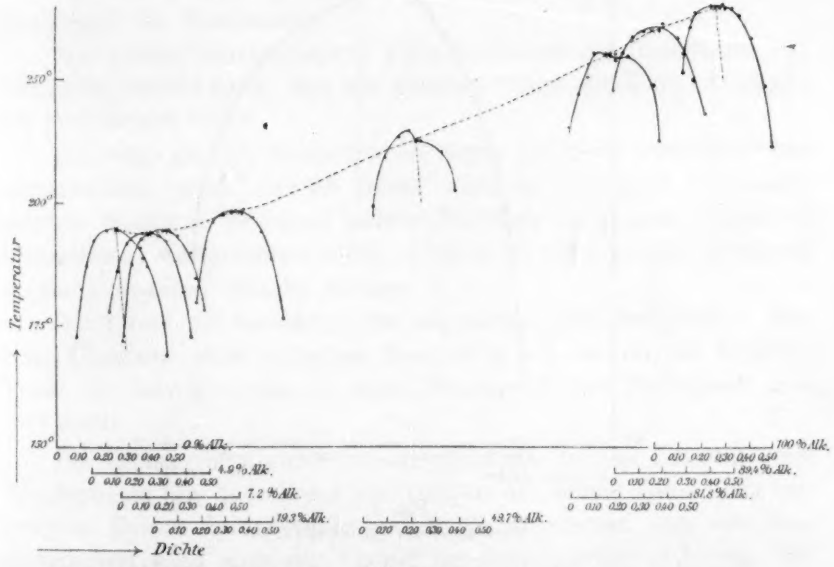


Fig 3.

Diese Bezeichnung ist sehr geeignet zur Unterscheidung von der „Grenzkurve“[1]), welche die Abhängigkeit des Druckes von der Temperatur für die beiden im Gleichgewicht befindlichen Phasen zur Darstellung bringt.

Für Gemische sind die Dichtekurven zuerst von Caubet unter-

[1]) Kuenen, Diese Zeitschr. **11,** 38 (1893); **24,** 667 (1897). Ostwald, Lehrbuch der allgem. Chemie 2^2, 645 (1899).

sucht worden, und zwar für die Systeme: $CO_2 + SO_2$, $CO_2 + CH_3Cl$, $SO_2 + CH_3Cl$[1]) und neuerdings für das System: $CO_2 + N_2O$[2]).

Zieht man schliesslich die dritte Koordinatenachse im Raume, und bezeichnet man auf ihr die Zusammensetzung der Gemische, so ergibt die Gesamtheit der Dichtekurven eine kontinuierliche Fläche, die „Dichtefläche". In Fig. 3 ist die erhaltene Kurvenschar in schiefwinkliger Projektion — der grössern Deutlichkeit halber — gezeichnet: Die Dichtekurven des reinen Äthers und Methylalkohols sind nach den von einem von uns früher mitgeteilten Angaben[3]) gezeichnet.

Die kritischen Punkte sind in der Fig. 3 durch Kreuze bezeichnet. Die Linie, welche alle diese Punkte verbindet, ist die kritische Linie.

8. Die Form der Dichtekurve wird am besten durch die in Fig. 4 besonders gezeichnete Kurve des Gemisches IV verdeutlicht

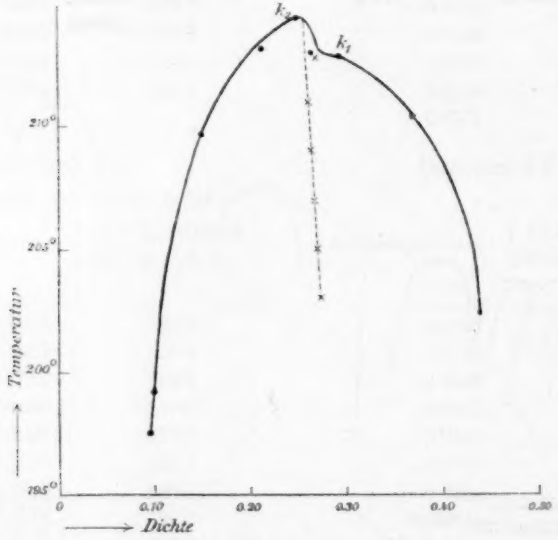


Fig. 4.
Dichtekurve des Gemisches IV.

Zunächst geht aus ihr hervor, dass das Gesetz von Cailletet und Mathias, wonach die „mittlern Dichten" von Flüssigkeit und ihrem gesättigten Dampf auf einer Geraden liegen, auch auf Gemische anwendbar ist. Durch die „Mittelpunkte" der Kurve lässt sich zwanglos der „gerade Durchmesser" ziehen. Auf diese Weise erscheint es auch

[1]) Caubet. Diese Zeitschr. **40**, 274 (1902).
[2]) Caubet, Diese Zeitschr. **49**, 109 (1904).
[3]) Diese Zeitschr. **49**, 204 (1904).

für die Gemische möglich, die kritische Dichte mit einiger Annäherung nach der Methode von Cailletet und Mathias zu ermitteln.

Des weitern ergibt sich, dass die kritische Temperatur (in der Figur durch ein × bezeichnet) nicht dem höchsten Punkt der Kurve entspricht, sondern auf dem rechten Ast der Kurve liegt. Diese Erscheinung ist für die retrograde Kondensation erster Art charakteristisch: komprimieren wir einen Dampf von der Zusammensetzung des Gemisches IV bei einer Temperatur, die höher ist als k_1, so erhalten wir zwei Zustände des gesättigten Dampfes, welche den beiden Schnittpunkten der Sättigungskurve durch eine zu OX parallele Gerade entsprechen. Daraus geht hervor, dass alle Gemische, deren kritische Temperatur zwischen der minimalen kritischen Temperatur und der kritischen Temperatur des Methylalkohols liegen, retrograde Kondensation erster Art aufweisen müssen.

Die dem Punkte k_2 entsprechende Temperatur ist die maximale Temperatur der Kondensation.

Eine zweite charakteristische Eigentümlichkeit der Dichtekurve von Gemischen beruht darin, dass der kritische Punkt einen Wendepunkt der Dichtekurve bildet.

Man wäre geneigt, diesen Teil der Kurve zufälligen Versuchsfehlern zuzuschreiben, wenn dieselbe Gestalt nicht in einer noch viel ausgeprägtern Gestalt in Lösungen schwer flüchtiger Substanzen (Naphtalin, Phenanthren) wiederkehren würde, worüber in einer andern Mitteilung genauere Angaben erfolgen werden.

Somit sind wir berechtigt, den allgemeinen Satz aufzustellen, dass beim Übergang eines einfachen Systems in ein binäres der kritische Punkt aus dem Maximum in einen Wendepunkt der Dichtekurve sich verwandelt.

Die Zahlen von Caubet weisen gleichfalls auf die Existenz eines Wendepunkts hin; jedoch hat der Verf. in den seiner Abhandlung beigelegten Kurven keinen derartigen Punkt angedeutet. Als sehr charakteristisch kann auch der Verlauf der Sättigungskurven binärer Gemische in der Nähe ihres kritischen Punktes bezeichnet werden. Sie sind von Schreinemakers (diese Zeitschr. **29**, 597. 1899) studiert worden; ihr Verlauf ist dem Verlauf der Sättigungskurven in binären Gemischen sehr ähnlich. Auch dort tritt ein deutlicher Wendepunkt auf.

9. Was die kritischen Temperaturen der Gemische anbetrifft, so sind die auf den kritischen Punkten befindlichen Zahlen nochmals in der nachfolgenden Tabelle zusammengestellt:

Tabelle 4.

Kritische Temperaturen der Gemische von CH_3OH und $(C_2H_5)_2O$.

Mol-% CH_3OH	Mol-% $(C_2H_5)_2O$	ϑ beob.	ϑ ber.[1])	Differenz
0 %	100 %	194·0°	—	—
7·7	92·3	194·1	197·9°	3·8
10·6	89·4	193·9	199·3	5·4
15·2	84·8	194·4	201·4	7·0
35·6	64·4	197·9	210·7	12·8
69·7	30·3	212·9	226·2	13·3
91·2	8·8	230·5	236·2	5·7
95·1	4·9	234·9	237·9	3·0
100	0	240·2	—	—

Der Verlauf der kritischen Kurve wird durch die in Fig. 3 punktiert gezeichnete Linie angedeutet.

Es ergibt sich daraus:

1. dass die kritische Linie konvex gegen die Abszissenachse verläuft;
2. dass die kritische Kurve ein deutliches Minimum aufweist.

Um die Lage des Minimums genauer festzulegen, wurde eine Serie aus acht Versuchsröhrchen mit Alkoholäthergemischen gefüllt. Ihre Zusammensetzung lag zwischen 1·2 und 3·6 % Alkohol. Ihr Füllungsgrad war so gewählt, dass der Meniskus in der Mitte verschwand. Die kritische Temperatur dieser Gemische war ziemlich übereinstimmend: sie lag zwischen 193·9 und 194·4°. Das Minimum ist also sehr flach.

10. Nachdem durch die erwähnten Versuche die Existenz eines Minimums der kritischen Kurve unzweifelhaft festgestellt wurde, entstand die Frage, ob auch die Siedekurve der Gemische von Methylalkohol mit Äthyläther ein Minimum aufweist.

Die Versuche wurden in einem Beckmannschen Apparat ausgeführt. Zur gewogenen Menge des Äthers wurden gewogene Mengen des Methylalkohols portionenweise hinzugefügt. Die Siedetemperaturen bei Atmosphärendruck wurden beobachtet.

Die Resultate enthält Tabelle 5 und Fig. 5. Die Siedetemperatur des Äthers wurde gleich 0 gesetzt.

Die Siedekurve der Gemische von Methylalkohol mit Äther zeigt ein Minimum bei ca. 2 % Alkohol und — 0·1°.

Diese Tatsache steht mit der Theorie in Übereinstimmung, weil der Methylalkohol in ätherischer Lösung stark polymerisiert ist. Der

[1]) nach Straus und Pawlewski.

Tabelle 5.

Siedepunktserhöhung des Äthers durch Methylalkohol.

I.		II.	
Gew.-% Methylalkohol	Siede-temperatur	Gew-% Methylalkohol	Siede-temperatur
0	0	0	0
5·7	+ 0·150°	0·34	— 0·035°
12·6	+ 0·935	0·97	— 0·080
19·2	+ 1·800	1·6	— 0·100
30·6	+ 3·465	2·8	— 0·065
32·4	+ 3·770	3·6	— 0·035
		5·1	+ 0·100
		7·8	+ 0·460
		9·9	+ 0·605
		11·5	+ 0·815

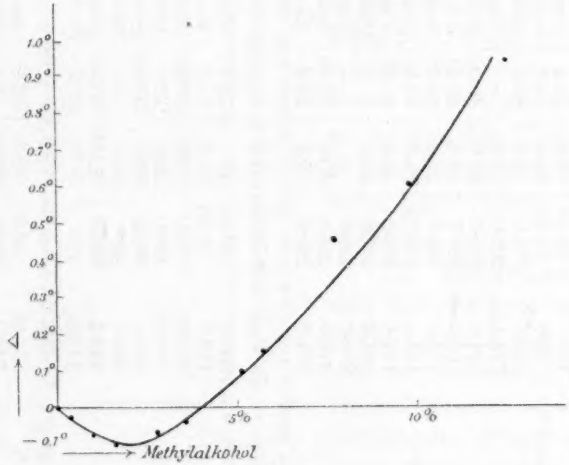


Fig. 5.

Siedepunktserhöhung von Äther durch Methylalkohol.

Fall liegt analog wie bei Lösungen von Essigsäure in Benzol, für welche W. Nernst[1]) die Theorie entwickelt hat.

Es ist von Interesse, dass diese Polymerie auch im kritischen Punkt erhalten bleibt.

11. Zum Schluss sei eine systematische Übersicht der bisher studierten kritischen t-x-Kurven gegeben.

Die Einteilung und die Nomenklatur sind dem Werke von Roozeboom: „Die heterogenen Gleichgewichte", entlehnt.

[1]) Diese Zeitschr. **8**, 129 (1891). — Roozeboom, Heterogene Gleichgewichte **2**, 73 (1904).

Nr.	Gemisch	ϑ_1	ϑ_2	π_1	π_2	Autor
	A. Geradlinige kritische Kurven.					
1.	*Stickstoff + Sauerstoff	— 145 °	— 118·8 °	33·6	50·8	*Olszewski* (17), *Wroblewski* (27)
2.	Stickstoff + Kohlendioxyd (?)	— 145	31·35	33·6	72·9	*Andrews* (3)
3.	*Chlorwasserstoff + Phosphorwasserstoff [1])	52·0	52·8	83·0	64·0	*van't Hoff* (10)
4.	Isopentan + Diäthylamin	187·8	216·0	32·9	40·0	*Schmidt* (22)
5.	Äthyläther + Amylen (?)	194·4	208·0	35·6	—	*Pawlewski* (18)
6.	Äthyläther + Diäthylamin	194·4	216·0	35·6	40·0	*Schmidt* (22)
7.	Äthyläther + Methylacetat	194·4	233·7	35·6	46·29	*Schmidt* (22)
8.	Äthyläther + Propylalkohol	194·4	263·7	35·6	50·16	*Schmidt* (22)
9.	Äthyläther + Tetrachlorkohlenstoff [2])	194·4	283·15	35·6	44·97	*Schmidt* (22)
10.	Äthyläther + Benzol	194·4	288·5	35·6	47·89	*Pawlewski* (18), *Schmidt* (22), *Ramsay* (20)
11.	Äthyläther + Propionsäure	194·4	326·8	35·6	—	*Schmidt* (22)
12.	Amylen + Äthylbromid (?)	208·0	236·0	—	—	*Pawlewski* (18)
13.	Diäthylamin + Benzol	216·0	288·5	40·0	47·89	*Schmidt* (22)
14.	Aceton + Chloroform [3]) (?)	232·8	260·0	52·2	54·9	*Kuenen* u. *Robson* (16)
	B. Positive kritische Kurven.					
15.	*Wasserstoff + Kohlendioxyd [4])	— 234·5	31·35	20	72·9	*Verschaffelt* (25)
16.	*Sauerstoff + Kohlendioxyd	— 118·8	31·35	50·8	72·9	*Keesom* (12)
17.	*Kohlendioxyd + Methylchlorid [4])	31·35	143·0	72·9	64·98	*Kuenen* (13), *Caubet* (5)
18.	*Kohlendioxyd + Schwefeldioxyd [4])	31·35	156·0	72·9	78·9	*Caubet* (5)
19.	Äthylamin + Benzol	177·0	288·5	66·0	47·89	*Schmidt* (22)
20.	Aldehyd + Paraldehyd [5])	188·0	290	—	—	*Hollmann* (11)
21.	Äthylalkohol + Benzol (?)	243·1	288·5	62·96	47·89	*Pawlewski* (18)
	C. Negative kritische Kurven.					
22.	*Kohlendioxyd + Chlorwasserstoff [6])	31·35	52·0	72·9	83·0	*van der Waals* (26), *Ansdell* (4), *Dewar* (8)
23.	*Methylalkohol + Schwefeldioxyd	143·0	156·0	64·98	78·9	*Caubet* (5)
24.	Äthyläther + Aceton	194·4	232·8	35·60	52·2	*Galitzin* (9)
25.	Äthyläther + Äthylalkohol	194·4	243·1	35·60	62·96	*Straus* (23), *Pawlewski* (18), *Ramsay* u. *Young* (21)
26.	Äthyläther + Schwefelkohlenstoff [2])	194·4	273·05	35·60	72·87	*Pawlewski* (18), *Galitzin* (9)
27.	Äthylalkohol + Wasser	243·1	364·3	62·96	194·6	*Straus* (24)
28.	*Propylalkohol + Wasser	263·7	364·3	50·16	194·6	*Kuenen* u. *Robson* (16)

Nr.	Gemisch	ϑ_1	ϑ_2	π_1	π_2	Autor
	D. Kritische Kurven mit einem Maximum.					
29.	Kohlendioxyd + Acetylen (?)	31·35	35·25	72·9	61·0	*Dewar* (8)
30.	*Chlorwasserstoff + Methyläther[3])	51·3	129·6	84·13	—	*Kuenen* (15)
	E. Kritische Kurven mit einem Minimum.					
31.	*Äthan + Chlorwasserstoff	31·88	51·3	48·94	84·13	*Quint* (19)
32.	*Äthan + Acetylen	32·1	35·25	48·7	61·0	*Kuenen* (14)
33.	*Äthan + Stickstoffoxydul	32·1	36·0	48·7	71·9	*Kuenen* (14)
34.	*Äthan + Kohlendioxyd	32·1	31·35	48·7	72·9	*Kuenen* (14)
35.	Kohlendioxyd + Stickstoffoxydul	31·35	36·0	72·9	71·9	*Caubet* (6)
36.	Äthyläther + Methylalkohol	194·4	240·0	35·60	78·63	*Schmidt* (22), *Centnerszwer* u. *Zoppi* (7)

[1]) van't Hoffs Zahlen weisen auf ein Minimum hin. [2]) Zersetzung.
[3]) Die Zusammensetzung der Gemische ist nicht angegeben. [4]) Maximum der kritischen Druckkurve.
[5]) Polymerisation. [6]) Die Zahlen von van der Waals weisen auf ein Minimum hin.

Da die Mehrzahl der vorhandenen Daten auf Gewichtsprozente bezogen war, so mussten sie auf den „Molenbruch" umgerechnet werden. Es ist bemerkenswert, dass bei dieser Art der Berechnung die Abweichungen von der Regel von Straus und Pawlewski viel deutlicher werden.

Die Stoffe sind nach der Reihenfolge ihrer kritischen Temperaturen geordnet. Durch Sterne ist angedeutet, dass auch die kritischen Drucke der Gemische bekannt sind. Die kritischen Daten der Bestandteile (ϑ_1, ϑ_2, π_1, π_2) sind dem Werke von Mathias: „Le point critique des corps purs" (Paris 1904) entnommen.

12. Wie ersichtlich, kommen alle fünf möglichen Typen der kritischen t-x-Kurven wirklich vor. Jedoch ist der geradlinige Typus der bei weitem vorherrschende. Wenn auch zugegeben werden muss, dass eine Anzahl von Gemischen bei genauerer Untersuchung deutliche Abweichungen von der Geraden aufweisen wird, so kann doch anderseits nicht geleugnet werden, dass diese Abweichungen nicht so ausgeprägt auftreten, wie bei den Siede- und Dampfdruckkurven. Es scheint also, dass der Regel von Straus und Pawlewski doch eine allgemeine Tatsache zugrunde liegt.

Es sei im nachfolgenden ein Fall entwickelt, in welchem diese Regel wahrscheinlich exakt gelten wird: wenn die kritischen Drucke der Komponenten, sowie auch die kritischen Drucke der Gemische gleich sind.

Dann ist die kritische t-x-Kurve zugleich die höchste (isopiestische) Siede- und Taukurve. Und zwar müssen in dieser Kurve die Siedekurve und die Taukurve — wegen der Gleichheit der Zusammensetzung beider Phasen — zu einer einzigen Kurve verschmelzen.

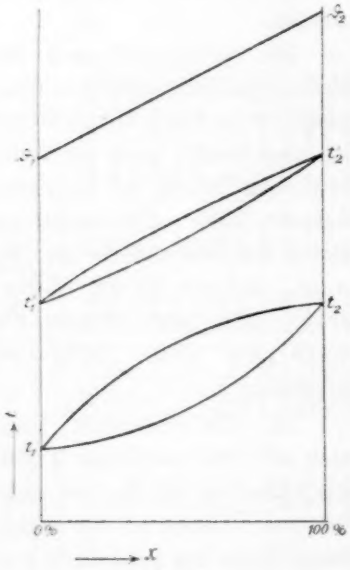


Fig. 6
Isopiestische Kurven.

Behalten unter den kritischen Temperaturen die beiden Kurven ihren normalen Charakter (Fig. 6), wobei die Siedekurve immer konvex, die Taukurve immer konkav zur Abszissenachse bleibt, so resultiert als Produkt ihrer gegenseitigen Annäherung eine gerade Linie.

Sind die beiden kritischen Drucke der Komponenten gleich, aber die kritischen Drucke der Mischungen höher, so werden die absoluten Siedetemperaturen der Gemische oberhalb der Geraden $\vartheta_1 \vartheta_2$ liegen. Sind die kritischen Drucke der Gemische niedriger als diejenigen der Komponenten, so kommen die kritischen Temperaturen der Gemische unter der Geraden. Im ersten Fall erhalten wir eine positive, im zweiten — eine negative kritische t-x-Kurve.

Das Verhalten der Gemische: $CO_2 + SO_2$ und $CO_2 + CH_3Cl$ stimmt damit überein.

Diese Betrachtung gilt jedoch ausschliesslich für den Fall, dass die Siede- und Taukurven ihren normalen, in der Fig. 6 angedeuteten Verlauf haben. Tritt ein Maximum oder Minimum der Siede- und Taukurven ein, so können sie sich auch in den kritischen Linien erhalten, wie bei $C_2H_6 + N_2O$ oder bei $(C_2H_5)_2O + CH_3OH$, — oder aber schon unterhalb der kritischen Temperatur verschwinden, wofür die Gemische von Aceton + Chloroform ein Beispiel liefern.

Jedenfalls wird in allen Fällen der Charakter der kritischen t-x-Kurven durch den Verlauf der kritischen Druckkurven wesentlich be

dingt und umgekehrt. Letztere sind aber bisher nur in einer sehr geringen Anzahl der Fälle untersucht worden.

Literaturnachweis.

(1) Roozeboom, Heterogene Gleichgewichte **2**, 79 ff. Braunschweig 1904.
(2) Hartmann, Journ. Phys. Chem. **5**, 425 (1901).
(3) Andrews, Trans. Roy. Soc. **178**, A. 45 (1887).
(4) Ansdell, Proc. Roy. Soc. **34**, 113 (1882).
(5) Caubet, Thèse. Paris 1901; diese Zeitschr. **40**, 257 (1902); **43**, 115 (1903).
(6) Caubet, Diese Zeitschr. **49**, 101 (1904).
(7) Centnerszwer und Zoppi, Diese Abhandlung.
(8) Dewar, Proc. Roy. Soc. **30**, 478 (1880).
(9) Galitzin, Wied. Ann. **41**, 623 (1890).
(10) van't Hoff, Ber. d. d. chem. Ges. **18**, 2088 (1885).
(11) Hollmann, Diese Zeitschr. **43**, 148 (1903).
(12) Keesom, Dissert. Leiden 1904. Comm. Phys. Laborat. Leiden Nr. 88 (1003).
(13) Kuenen, Arch. Néerl. **26**, 390 (1893); diese Zeitschr. **11**, 38 (1893).
(14) Kuenen, Diese Zeitschr. **24**, 678 (1897).
(15) Kuenen, Diese Zeitschr. **37**, 483 (1901).
(16) Kuenen und Robson, Phil. Mag. (6) **4**, 116 (1902).
(17) Olszewski, Compt. rend. **99**, 184 (1884).
(18) Pawlewski, Kosmos **7**, 16 (1882); Ber. d. d. chem. Ges. **15**, 460 (1882).
(19) Quint, Diese Zeitschr. **39**, 14 (1901).
(20) Ramsay, Proc. Roy. Soc. **31**, 194 (1880).
(21) Ramsay und Young, Journ. Chem. Soc. **51**, 755 (1887).
(22) Schmidt, Lieb. Ann. **266**, 266 (1891).
(23) Straus, Journ. d. russ. phys.-chem. Ges. **12** (2), 207 (1880).
(24) Straus, Journ. d. russ. phys.-chem. Ges. **14** (2), 510 (1882).
(25) Verschaffelt, Diese Zeitschr. **30**, 160 (1899) (Ref.).
(26) van der Waals, Kontinuität **1**, 142. Leipzig 1881.
(27) v. Wróblewski, Wied. Ann. **25**, 402; **26**, 134 (1885).

Zusammenfassung.

Eine neue Methode der Füllung Natterercher Röhrchen ist beschrieben.

Der Einfluss eingeschlossener Luft und des Rührens auf die kritischen Erscheinungen ist an einigen Beispielen untersucht.

Die spezifischen Volumina des reinen Äthyläthers und Methylalkohols bei 25°, sowie der Gemische beider sind bestimmt worden.

Beim Vermischen von Methylalkohol mit Äthyläther findet eine bedeutende Kontraktion statt.

Die kritische Linie des Systems: Äther + Methylalkohol, weist ein Minimum auf.

Die Siedekurve der Gemische von Äther und Methylalkohol weist ein Minimum auf.

Alle Gemische von Äther und Methylalkohol, deren Konzentration zwischen derjenigen, welche der minimalen kritischen Temperatur entspricht, und reinem Methylalkohol liegt, zeigen retrograde Kondensation erster Art.

Das „Gesetz des geraden Durchmessers" erscheint auch auf Gemische von Äther und Methylalkohol anwendbar.

Der kritische Punkt liegt in einem Wendepunkt der Dichtetemperaturkurve.

Eine Zusammenstellung der bis jetzt untersuchten kritischen Linien der Gemische ist gegeben worden.

Riga, Physikalisch-chemisches Laboratorium des Polytechnikums,
November 1905.

Dampfdichtebestimmungen nach der Victor Meyer-Nernstschen Methode[1]).

Von

Leo Löwenstein.

(Mit 1 Figur im Text.)

Auf dem fünften internationalen Kongress für angewandte Chemie[2]) hat Nernst ein Verfahren demonstriert, durch welches er bis zu 2000° mit Hilfe der Victor Meyerschen Verdrängungsmethode in Iridiumgefässen genaue Molekulargewichtsbestimmungen machen konnte.

Durch eine Reihe von Einrichtungen war es möglich, die Victor Meyersche Methode bei diesen hohen Temperaturen ebenso genau und bequem ausführen zu können wie bei den gewöhnlich dabei benutzten. Nilson und Pettersson und H. Biltz haben schon die Victor Meyersche Methode mit Platin und Porzellangefässen noch bei 1700—1800° angewandt. Es war aber zu erwarten, dass das Nernstsche Verfahren auch bei der Verwendung von Platin durch seine Vorzüge noch Resultate ergeben würde, die mit den Versuchsanordnungen der oben genannten Forscher gar nicht oder nur sehr schwierig zu erhalten gewesen wären.

Auf Anregung von Herrn Prof. Nernst habe ich deshalb Versuche in dieser Richtung unternommen.

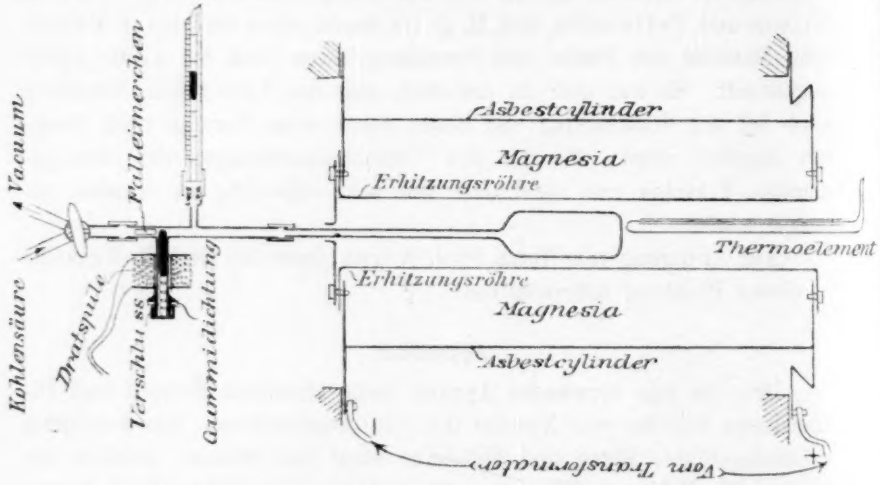
Apparatur.

Der von mir verwandte Apparat hatte dieselben Formen und Dimensionen wie der von Nernst (loc. cit.) beschriebene. Nur bestanden Erhitzungsröhre, Birne und Falleimer nicht aus Iridium, sondern aus Platin. Die Erhitzungsröhre war 19 cm lang. Ihre lichte Weite betrug 1·6 cm und ihre Wanddicke 0·5 mm. Sie wurde durch Wechselstrom, der auf niedrige Spannung und hohe Stromstärke transformiert war, erwärmt. Dieser Ofen funktionierte sehr gut. Es war damit möglich, beliebig lange Zeit bei den höchsten mit Platingefässen erreichbaren Temperaturen letztere bis auf wenige Grade konstant zu erhalten.

[1]) Aus der Göttinger Dissertation 1905.

[2]) Z. f. Elektroch. **9**, 622 (1903).

Ferner habe ich die Fallvorrichtung ein wenig umgeändert. Der Metallstift, der die Fallröhre versperrt und als Auflage für die mit Substanz gefüllten Platineimer dient, bestand aus weichem Eisen. Derselbe lag in einer Messinghülse, die an die Fallröhre angelötet war und an dem freien Ende luftdicht verschraubt werden konnte. Durch eine Feder, die gegen den Boden der Hülse drückte, wurde der Stift beständig in der gewöhnlichen Lage gehalten. Um die Hülse lag eine Drahtspule, die beim Druck auf einen gewöhnlichen Klingelknopf vom Strom durchflossen wurde. Dies geschah, wenn beim Versuch das Eimerchen in die Birne fallen sollte. Durch den Stromstoss wurde der Stift angezogen und schnellte gleich darauf, nachdem der Eimer schon gefallen war, in die ursprüngliche Lage zurück. Diese Vorrichtung war nicht nur bequemer als die bisherige, bei welcher der Stift mit der Hand herausgezogen werden musste, vor allem war jetzt während des ganzen Vorganges keine Veränderung des Volumens mehr möglich, was bei den Bestimmungen der Kohlensäuredissociation, wo sehr geringe Volumenveränderungen bestimmt wurden, sehr förderlich war.



Die Temperatur wurde mit einem Thermoelement bestimmt, das von unten her bis zum Boden der Birne in die Erhitzungsröhre hineinragte. Das Element war durch Bestimmung des Goldschmelzpunktes geeicht worden. Bei dieser Temperatur, welche 1064° beträgt, hatte das Element eine Spannung von 9·55 Millivolt. In der Tabelle, welche Holborn und Day[1]) für das Element Platin, Platin-Rhodium gegeben

[1]) Drud. Ann. **2**, 526 (1900).

haben, beträgt beim Goldschmelzpunkt die Spannung 10·21 Millivolt. Bei den im folgenden beschriebenen Versuchen wurde die Spannung des Thermoelements an einem Instrumente abgelesen, welches noch Hundertstelmillivolt angab. Nach der erwähnten Tabelle wurde dann mit Berücksichtigung der Abweichung der Spannungen beim Goldschmelzpunkte die entsprechende Temperatur bestimmt.

Vorversuche.

Zunächst wurden die Messungen an der Kohlensäure und dem Quecksilber wiederholt, welches Nernst in seinem Iridiumofen bei 1973° ausgeführt hatte. Die bei meinen Versuchen benutzte Glaskapillare hatte eine 23 cm lange Teilung in cm und mm. Auf jeden cm der Kapillare entfiel 0·0347 ccm vom Innenraum derselben.

Kohlensäure. Es wurden kleine Stückchen von Kalkspatkristallen, die vorher auf der Mikrowage abgewogen worden waren, in die Eimerchen gebracht und diese auf die Fallvorrichtung gesetzt. Wenn die Temperatur konstant und der Quecksilberfaden der Messkapillare möglichst in Ruhe gekommen war, liess ich das Eimerchen in die Birne fallen. Die folgenden Zahlen zeigen den Gang des Quecksilberfadens während eines Versuches.

Zeit in Sekunden	Stand des Quecksilberfadens (cm der Kapillare)
0	3·67
10	3·69
20	3·60
30	3·61
40	3·62
50	3·63
60	9·48*
70	9·54
80	9·60
90	9·73
100	9·76
110	9·79
120	9·80
130	9·81

Nach der 50. Sekunde, als der Quecksilberfaden bei 3·63 stand, fiel der Eimer. Nach der 110. Sekunde erreichte der Ausschlag bei 9·79 sein Ende. Diese Bewegung des Quecksilbertropfens wurde noch überlagert von einem regelmässigen Gang des Quecksilberfadens, der vor und nach der 60 Sekunden dauernden Kohlensäureentwicklung hervortritt. Dieser Gang von 0·01 cm in der Minute muss also vom Ge-

samtwert abgezogen werden. Es ergibt sich für die Berechnung der Dampfdichte der Ausschlag des Quecksilberfadens zu:

$$n = 9{\cdot}79 - 3{\cdot}63 - 0{\cdot}06 = 6{\cdot}10\,\text{cm}.$$

Zur Berechnung des Molekulargewichts diente die Formel:

$$M = 28{\cdot}88 \cdot \frac{m}{b} \frac{760 \cdot (1 + \alpha t)}{0{\cdot}001293 \cdot v},$$

hier ist m das Gewicht der im Kalkspat enthaltenen CO_2, v das Volumen des Teiles n der Glaskapillare. Während der Versuche war $b = 738$ mm und $t = 20°$. Es wird also, wenn g das Gewicht des angewandten Kalkspatstückchens bedeutet:

$$M = 314{\cdot}7 \cdot \frac{g}{n}.$$

In folgender Tabelle sind nun M, g und n, berechnet aus einer Reihe von Versuchen, angegeben.

g mg	n cm	M
0·458	3·62	39·85
0·482	2·95	51·21
0·511	3·67	43·85
0·558	3·93	44·68
0·565	4·01	44·35
0·594	4·14	45·21
0·630	4·46	44·43
0·702	5·11	43·25
6·795	5·85	42·81
0·859	6·10	44·54
0·886	6·48	43·01
1·069	7·98	42·15
1·120	7·91	40·32

Der aus diesen Zahlen genommene Mittelwert gibt $M = 43{\cdot}8$, während der wirkliche Wert 44 beträgt.

Die Temperatur der Birne betrug bei diesen Versuchen 1350°. Das Verfahren ist zu ungenau, um eine eventuelle Dissociation bei diesen Temperaturen beobachten zu können.

Quecksilber. Für diese Bestimmungen gilt die Formel:

$$M = 703{\cdot}8 \cdot \frac{g}{n}.$$

Der Barometerstand war 747 mm, die Zimmertemperatur 20°. Die Temperatur war 1350°.

g mg	n cm	M
0·935	3·11	211·9
0·986	3·42 b	203·2

g mg	n cm	M
1·106	3·73	208·5
1·324	4·45	209·3
1·417	4·84	206·0
1·468	5·06	204·2
1·531	5·24	205·8
1·702	5·99	204·6

Die gefundenen Werte sind etwas grösser als das richtige Molekulargewicht 200, weil von dem verdampften Quecksilber ein Teil in die Kapillare gelangt und in dem kältern Teile derselben kondensiert wird.

Dissociation der Kohlensäure.

Es wurde nun versucht, mit dieser Methode auch die Dissociation von Gasen zu bestimmen. Zunächst nahm ich die Untersuchung der Kohlensäuredissociation in Angriff. Herr Prof. Nernst hatte[1]) schon vorher bei seinen Versuchen im Iridiumofen diese Aufgabe dadurch zu lösen versucht, dass er in die mit Sauerstoff gefüllte Birne ein kleines Stückchen Diamant fallen liess, dessen Gewicht vorher auf der Mikrowage genau bestimmt worden war. Entsprechend der Gleichung:

$$C + O_2 = CO_2$$

würde, falls hier keine Dissociation der Kohlensäure einträte, beim Verbrennen des Diamanten kein Ausschlag erfolgen, da die Zahl der Moleküle sich dabei nicht ändert. Ein eventueller Ausschlag gibt also gleich die Dissociation an. Das Verfahren hatte jedoch den Nachteil, dass immer ein nicht näher anzugebender Sauerstoffüberschuss vorhanden war, durch welchen genaue Angaben der Dissociation nicht möglich waren.

Ich unternahm es daher, in folgender Weise die Dissociation der Kohlensäure zu bestimmen. Die Birne wurde mit reiner Kohlensäure gefüllt; nachdem die Temperatur konstant geworden, und der Quecksilbertropfen der Messröhre möglichst in Ruhe gekommen war, liess ich in die Birne ein Stück leicht oxydierbaren Metalls hineinfallen. Ich verwandte dazu kleine Stückchen von Aluminiumdraht; hierdurch wurde die Kohlensäure teilweise zu Kohlenoxyd reduziert. Dieser Prozess erfolgt nach der Gleichung:

$$2\,Al + 3\,CO_2 = Al_2O_3 + 3\,CO.$$

Auch hier gibt der Ausschlag des Quecksilberfadens direkt die Dissociation der Kohlensäure an. Dieses Verfahren hat den Vorteil, dass dazu eine genaue Wägung des einzuwerfenden Metallstückchens nicht notwendig ist. Dasselbe braucht nur so bemessen zu sein, dass es durch

[1]) Nach mündlicher Mitteilung.

Reduktion eines Teils der Kohlensäure die Dissociation praktisch zurückdrängt. Bei meinen Versuchen wurde etwa die Hälfte der Kohlensäure zu Kohlenoxyd reduziert.

Man beobachtet deshalb an der Messkapillare einen Ausschlag des Quecksilbertropfens in dem Sinne, dass dadurch eine Volumenverminderung erfolgt. Es lässt sich nun in folgender Weise aus diesem Ausschlage die Dissociation der Kohlensäure berechnen.

Entsprechend der Reaktionsgleichung:

$$2\,CO_2 = 2\,CO + O_2$$

nimmt der freie Sauerstoff in der Kohlensäure z. B. bei 1 % Dissociation $^1/_{200}$ des gesamten Volumens der Kohlensäure ein. Da der erhitzte Teil der Birne ein Volumen von 2670 cmm hatte, war der Gehalt an freiem Sauerstoff bei 1 % Dissociation also 13·4 cmm. Die am Quecksilberfaden beobachtete Volumenverminderung muss:

$$\frac{13{\cdot}4}{1+\alpha.(t-\vartheta)}\text{ cmm},\quad \alpha = \frac{1}{273},$$

betragen, wenn ϑ die Zimmertemperatur und t die Temperatur der Birne bedeutet. Nun hat 1 mm der Glaskapillare 0·8 cmm Volumen. (Es musste, um grössere Ausschläge zu erzielen, eine engere Glaskapillare verwandt werden als bei den vorherigen Versuchen.) Es entspricht also 1 % Dissociation $\frac{1{\cdot}25\,.\,13{\cdot}4}{1+\alpha.(t-\vartheta)}$ mm Ausschlag.

Es ist noch eine Korrektur anzubringen. Die eingeworfenen Eimerchen hatten ein Volumen von 1 cmm. Wenn dieselben aus dem kalten Teil in die erhitzte Birne fielen, so ergab die Verschiebung des Quecksilberfadens ebenfalls eine Volumenverminderung, welche:

$$1-\frac{1}{1+\alpha.(t-\vartheta)}\text{ cmm}$$

beträgt. Der hierfür in Betracht kommende Ausschlag des Quecksilberfadens ist also:

$$1{\cdot}25\,.\left(1-\frac{1}{1+\alpha.(t-\vartheta)}\right)\text{mm}$$

der Skala.

Die Kohlensäure wurde aus Marmor und Salzsäure hergestellt und durch verschiedene Absorptionsmittel gereinigt. Dennoch enthielt sie 0·015 % Sauerstoff, der natürlich von dem Aluminium ebenfalls aus dem Gase entfernt wird. Infolgedessen wird der Effekt zu gross, und zwar in dem Sinne, als ob die Kohlensäure um 0·03 % mehr dissociiert sei, als dies in Wirklichkeit der Fall ist.

Der Sauerstoffgehalt der Kohlensäure hat nun aber auch noch die

Wirkung, dass durch ihn die Dissociation der Kohlensäure ein wenig zurückgedrängt wird. Die hierdurch bedingte Korrektion hebt die vorhergehende also teilweise wieder auf und lässt sich in folgender Weise bestimmen. Die Dissociation reiner Kohlensäure beträgt in Prozenten:

$$\sqrt[3]{2[CO]^2[O_2]^2},$$

wo $[CO]$ und $[O_2]$ den Prozentgehalt eines Gemisches von Kohlenoxyd und Sauerstoff an diesen Bestandteilen beim Gleichgewicht bezeichnet. Es ist nun, wenn man zunächst die Dissociation ohne Berücksichtigung der Korrektion für den Sauerstoff zu rund 0·4 % bestimmt, für $[CO]$ ebenfalls 0·4 % zu setzen. Dann ist $[O_2]$ gleich 0·2 % + 0·015 % = 0·215 %. Man erhält dann anstatt 0·4 % für die Dissociation der reinen Kohlensäure 0·41 %.

Im ganzen sind also von den gefundenen Werten für die Dissociation 0·03 — 0·01 = 0·02 % abzuziehen.

Messungen.

In folgender Tabelle sind die Dissociationen angegeben nebst den Grössen, die zur Berechnung erforderlich sind. Es wurden vier Versuche gemacht.

	1. Versuch:	2. Versuch:	3. Versuch:	4. Versuch:
Temperatur	1545°	1570°	1540°	1540°
Ausschlag in mm	2·2	2·0	1·9	2·0
Zimmertemperatur	26°	25°	25°	26°
% Dissociation	0·45%	0·37%	0·33%	0·37%

Man erhält also nach diesem Verfahren bei $t = 1550°$ eine Dissociation von 0·4 %. Die von Nernst und v. Wartenberg[1]) aus der bei 1200° gefundenen Dissociation berechnete Tabelle gibt für 1550° eine Dissociation von 0·56 %.

Die Genauigkeit dieses Verfahrens ist, wie man sieht, nicht sehr gross, denn 1 % Dissociation gibt bei ca. 1550° in der benutzten Birne nur einen Ausschlag von 2·5 mm. Aber man könnte durch eine grössere Birne nach dieser Methode genauere Messungen erzielen. Es liesse sich z. B. in derselben Erhitzungsröhre noch eine Birne vom dreifachen Inhalt verwenden, wodurch auch die Effekte verdreifacht würden, während die Korrekturen dieselben bleiben, ja sogar verkleinert werden können.

Ich versuchte, das gleiche Verfahren auch für die Bestimmung der Dissociation des Wasserdampfes anzuwenden. Nachdem ich aber für

[1]) Nachrichten der Göttinger Gesellsch. d. Wissensch. 1905, 1.

diesen Zweck eine einfachere und genauere Methode fand, über die ich in nachstehender Abhandlung berichten werde, brach ich die Versuche ab.

Zusammenfassung.

1. Es wurden nach der Luftverdrängungsmethode in der Nernstschen Anordnung einige Molekulargewichtsbestimmungen gemacht, bei welchen statt der von Nernst verwandten Iridiumapparate solche aus Platin benutzt wurden. Es wurde gezeigt, dass ein solcher Apparat bis zu den höchsten damit erreichbaren Temperaturen noch genaue Messungen von Molekulargewichten gestattet.

2. Es gelang, mit dieser Apparatur ein Verfahren auszuarbeiten, durch welches die Dissociation der Kohlensäure bei hoher Temperatur gemessen werden konnte. Diese Dissociation betrug 0·4% bei 1550°.

Eine neue Methode zur Untersuchung von Gasgleichgewichten bei hohen Temperaturen[1]).

Von

Leo Löwenstein.

(Mit 2 Figuren im Text.)

Zur Untersuchung von Gasgleichgewichten bei hohen Temperaturen wurde bisher fast immer die kaltwarme Röhre von Deville verwandt. Diese Methode hat jedoch den Nachteil, dass durch das starke Anwachsen der Reaktionsgeschwindigkeit mit der Temperatur die Wiedervereinigung, bzw. der Zerfall der im heissen Teile der Röhre dissociierten, bzw. verbundenen Stoffe sich bei höhern Temperaturen nicht mehr verhindern lässt. So haben Nernst und v. Wartenberg mit der kaltwarmen Röhre die Dissociation des Wasserdampfes nur bis zu 1200° messen können. Die Dissociation der Salzsäure konnte, wie Bodenstein[2]) nachwies, überhaupt nicht quantitativ bestimmt werden, weil hier schon über 800° die Reaktionsgeschwindigkeit eine zu grosse ist.

Ich glaubte nun, dieses Hindernis dadurch überwinden zu können, dass ich die Gase nicht wie Deville erst im abgekühlten Zustande, sondern noch bei der hohen Temperatur analysierte. Ich benutzte zu diesem Zwecke die Fähigkeit einiger fester Substanzen, gewisse Gase hindurch diffundieren zu lassen. Wenn z. B. ein Gasgemisch ein geschlossenes Gefäss, das aus einer solchen Substanz besteht, bei irgend einer Temperatur umspült, so kann sich dieses dem Gemisch gegenüber als semipermeable Membran verhalten, indem es von den Komponenten des Gasgemisches etwa nur eine durch seine Wandung ins Innere gelangen lässt. Es muss dann schliesslich der Druck des isolierten Gases innerhalb des Gefässes, der z. B. manometrisch leicht zu bestimmen ist, genau so gross sein, wie der Partialdruck des Gases im äussern Gasgemisch. Aus diesem Partialdruck lässt sich dann in vielen Fällen das chemische Gleichgewicht in dem Gasgemisch berechnen.

In den von mir untersuchten Fällen der Wasserdampf- und Salzsäuredissociation genügte natürlich die Kenntnis des Wasserstoffgehaltes

---

[1]) Aus der Göttinger Dissertation. [2]) Diese Zeitschr. **49**, 70 (1904).

der erhitzten Gase, um die Dissociation zu bestimmen. Als semipermeable Membran benutzte ich deshalb glühendes Platin, welches bekanntlich für Wasserstoff durchlässig ist, während nach meinen Erfahrungen die andern hier in Betracht kommenden Gase nicht hindurchdiffundieren.

Versuchsanordnung.

Eine Platinbirne, deren Inneres evakuiert war und mit einem Manometer in Verbindung stand, wurde von hoch erhitztem Wasserdampf oder Salssäure umströmt. Es konnte dann also der Wasserstoffpartialdruck in dem Gase bei der betreffenden Temperatur und somit auch die Dissociation an dem Manometer abgelesen werden.

Die Birne, Fig. 1, war 8 cm lang. Ihr äusserer Durchmesser betrug 1·2 cm. Die Ansatzkapillare hatte eine Länge von 12 cm und eine

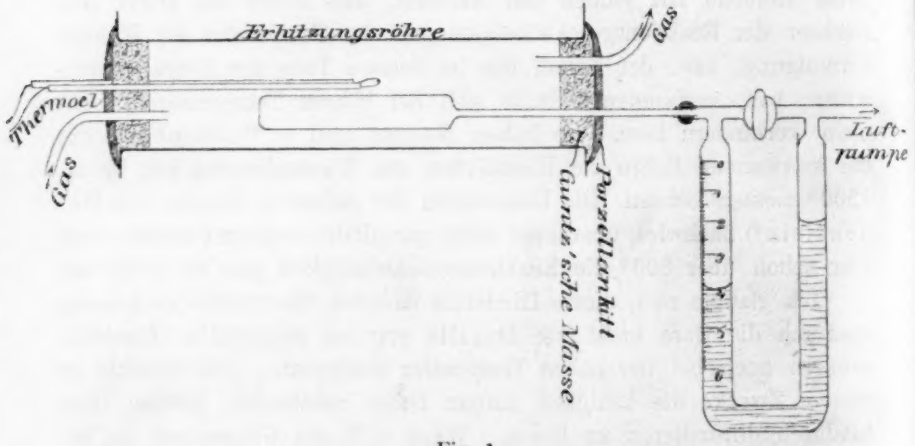


Fig. 1.

lichte Weite von 0·5 mm. Zur Erhitzung der Birne wurde ein Ofen verwandt, dessen Erhitzungsröhre horizontal angeordnet war. Die Birne lag in der Mitte der Röhre, so dass die Ansatzkapillare um 6 cm aus der Röhre herausragte. Das Ende der Kapillare war durch Siegellack an den einen Schenkel eines Ölmanometers angekittet, dessen anderer Schenkel an eine Quecksilberluftpumpe angeschlossen war. Durch eine mit Hahn verschliessbare Glasröhre konnte das Innere der Birne auch direkt mit der Luftpumpe in Verbindung gesetzt werden. Die Temperatur der Birne wurde durch ein an derselben befestigtes Thermoelement bestimmt.

Die Versuche wurden so durchgeführt, dass zunächst die Birne auf die Temperatur, bei der man die Dissociation zu beobachten wünschte,

erhitzt und evakuiert wurde. Sodann wurde ein gleichmässiger Strom von Wasserdampf durch die Erhitzungsröhre geleitet. Wird nun durch Umdrehung eines Hahnes das Innere der Birne von der Luftpumpe abgeschlossen, so sammelt sich der aus dem teilweise dissociierten Wasserdampf in die Birne hineindiffundierende Wasserstoff in dieser und dem mit ihr in Verbindung stehenden Manometerschenkel an. Da über der Ölsäule des andern Manometerschenkels durch fortwährendes Pumpen ein konstantes Vakuum erhalten wird, gibt die Niveaudifferenz der beiden Ölsäulen den jeweiligen Gasdruck in der Birne an. Nach einigen Minuten erreicht der Wasserstoffdruck in der Birne einen konstanten Wert. Er ist nunmehr genau so gross als der Druck des Wasserstoffs in dem die Birne umgebenden Wasserdampf. Es ist dadurch die Dissociation des Wasserdampfes bei der am Pyrometer abzulesenden Temperatur gegeben.

Das als Manometerflüssigkeit dienende Olivenöl hatte ein spezifisches Gewicht 0·91190 bei 20°. Es entsprach also der Druck einer Quecksilbersäule von 1 mm dem einer Ölsäule von 14·858 mm bei 20°. Da nun z. B. bei 753 mm Barometerstand der Partialdruck des in zu 0·1 % dissociierten Wasserdampfes enthaltenen Wasserstoffs 0·753 mm Quecksilber beträgt, so entspräche dies am Ölmanometer einem Werte von 11·188 mm[1]).

Apparatur und Experimentelles.

Es zeigte sich, dass bei hoher Temperatur und den niedrigen Drucken im Innern der Birne das Platin, wahrscheinlich infolge Porosität, eine geringe Durchlässigkeit für die umgebende Atmosphäre besitzt, die nicht mit der Diffusion zu verwechseln ist. Leider wurde die erste von mir benutzte Birne, die diese Eigenschaft in nur geringem Masse besass, bald unbrauchbar. Bei den andern Birnen war diese Transpiration stärker. Wenn die Birne z. B. in Luft vollkommen evakuiert war und erhitzt wurde, so stieg der Druck pro Minute um einen bestimmten gleichen Betrag, im günstigsten Falle um 0·4 mm Öl. Das bedeutet, dass durch 1 qcm dieser Birne in der Minute 0·000013 ccm Luft, red. auf 760 mm und 0°, hindurchtranspirierten. Die Wanddicke dieser Birne

[1]) Es sei hier noch bemerkt, dass diese Methode zugleich eine genaue quantitative Analyse auf Wasserstoff enthält, da 0·01% Wasserstoff in einem Gasgemisch beim Durchleiten desselben durch den erhitzten Apparat einen Effekt von 1 mm am Manometer ergibt. Es können also noch 0·001% abgeschätzt werden. Über eine nach diesem Prinzip angeordnete Methode zur Analyse von Wasserstoff und andern Gasen wird später berichtet werden.

betrug 0·5 mm. Eine Birne von 0·25 mm Wanddicke liess pro qcm 0·00006 ccm Luft in der Minute hindurch. Bei dieser Birne fiel das Ölniveau pro Minute um 1 mm.

Bei der Beobachtung der Wasserdampf- oder Salzsäuredissociation trat infolgedessen neben der Wasserstoffdiffusion auch eine Transpiration des Wasserdampfes oder der Salzsäure ein. Diesen Übelstand beseitigte ich dadurch, dass ich die Glasröhre, die die Birnenkapillare mit dem Manometerschenkel verband, bei der Untersuchung des Wasserdampfes mit Phosphorpentoxyd, bei der Salzsäure mit Natronkalk füllte. Dadurch wurden diese Gase absorbiert und die Einwirkung der Transpiration fast ganz eliminiert, wie aus spätern Versuchen hervorgeht.

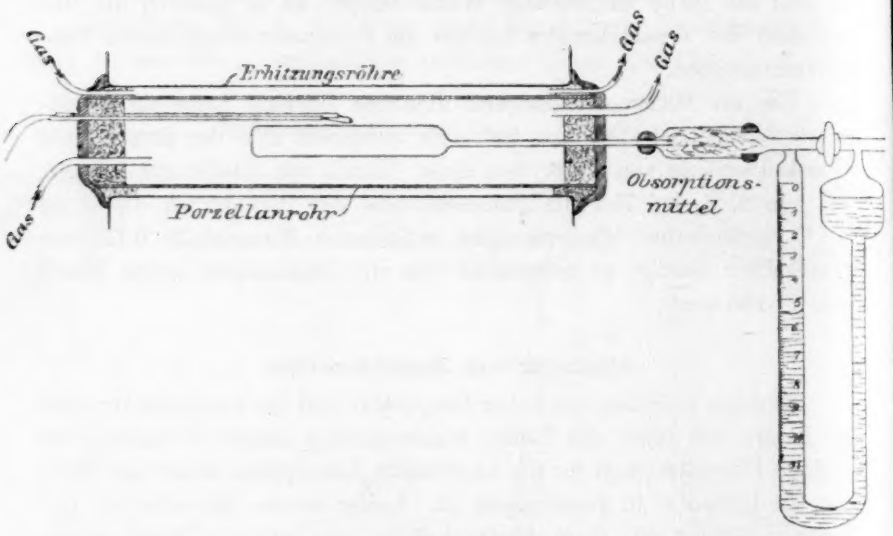


Fig. 2.

Ferner liessen, auch nach längerm Durchströmen, die zu untersuchenden Gase Wasserstoff durch die Ofenröhre nach aussen hindurch diffundieren. Hierdurch enthielt z. B. der Wasserdampf immer etwas Sauerstoff im Überschuss. Ich habe deswegen folgende Einrichtung (Fig. 2) getroffen. Es wurde in die Ofenröhre eine Röhre aus sehr gut gebranntem, unglasiertem Porzellan so hineingesteckt, dass sie an beiden Enden etwas aus dem Ofen herausragte. In der Mitte der Porzellanröhre befand sich die Birne und das Thermoelement, die gerade hineinpassten. Die äussere Wand der Porzellanröhre war von der Innenseite der Erhitzungsröhre etwa 2 mm entfernt. Beide Enden der Porzellanröhre wurden luftdicht verkittet. An einem Ende ragte aus der-

selben ein Porzellanröhrchen, durch welches das zu untersuchende Gas einströmte, und die beiden Drähte des Thermoelements, am andern die Ansatzkapillare der Birne und ein Porzellanröhrchen für das austretende Gas heraus. Als ich durch dieses Rohr den Wasserdampf hindurchströmen liess, führte derselbe auch nach längerer Zeit immer sehr grosse Mengen atmosphärischer Luft mit. Diese wurde durch die kleinen Öffnungen in der hocherhitzten Wand der Porzellanröhre von dem Dampfstrahl angesogen. Es wurde deshalb auch an den beiden Enden der Erhitzungsröhre der Raum zwischen dieser und dem Porzellanrohr verkittet, nachdem vorher je ein enges Porzellanröhrchen eingesetzt worden war. Als Kitt wurde das von Guntz[1]) angegebene Gemisch aus Calciumaluminat und Tonerde, das mit Aluminiumacetatlösung angerührt wurde, benutzt. Diese Verkittung wurde, nachdem sie getrocknet und dann geglüht worden war, nach aussen mit einer Glasur von Porzellankitt überzogen. Nun wurde der Versuch so angestellt, dass durch das Innere der Porzellanröhre an der Birne vorbei das zu untersuchende Gas langsam hindurchgeleitet wurde. Gleichzeitig strömte zwischen Porzellanrohr und Erhitzungsröhre sehr schnell dasselbe Gas, welches nunmehr anstatt der Luft das Porzellanrohr umhüllt. Eine Analyse des austretenden Gases zeigte denn auch immer, dass nach etwa 15 Minuten das Gas nicht die geringste Beimengung mehr enthielt.

Herstellung und Analyse der untersuchten Gase.

Zur Erlangung eines regelmässigen Wasserdampfstromes wurde das Wasser in Glaskolben mit eingeschmolzenen Platindrähten gekocht. Die letztern dienten als Elektroden für einen ganz schwachen Strom, durch dessen geringe Knallgasbildung ein gleichmässiges Sieden ohne Überhitzung bewirkt wurde. Der langsame Wasserdampfstrom im Innern der Porzellanröhre und der schnellere zwischen Porzellan- und Platinröhre wurden durch je einen Kolben geliefert. Der Wasserdampf, der das Porzellanrohr durch das Ausströmungsröhrchen verliess, wurde in einem Quecksilbereudiometer auf etwaigen Sauerstoffgehalt geprüft.

Bei der Untersuchung der Salzsäure wurde der innere Gasstrom aus Salmiak und konzentrierter Schwefelsäure in einer Kippschen Flasche hergestellt. Diese sehr praktische Anordnung war zu besonderm Zwecke von Herrn Dr. von Wartenberg eingerichtet worden, der sie mir in dankenswerter Weise zur Verfügung stellte. Der äussere *HCl*-Strom, der eine grössere Geschwindigkeit besitzen musste, wurde aus einem

[1]) Ann. Chim. Phys. [8] **4**, 5—25.

Brei von Kochsalz und rauchender Salzsäure, in den aus einem Trichter konzentrierte Schwefelsäure tropfte, entwickelt.

Messung der Dissociation des Wasserdampfes.

Es werden im folgenden zunächst die ersten Versuche mitgeteilt, bei welchen die oben besprochenen Verbesserungen zur Vermeidung der verschiedenen durch die Durchlässigkeit des Platins, sowie die Verunreinigung des Wasserdampfes bedingten Korrektionen noch nicht angebracht waren. Das Porzellanrohr zwischen Birne und Erhitzungsröhre, sowie das Phosphorpentoxyd fehlten (Fig. 1). Es ist der Stand des Ölniveaus, in dem der Birne zugewandten Schenkel, der von Minute zu Minute abgelesen wurde, angegeben. Beide Schenkel waren von gleichem lichten Querschnitt. Eine solche Ablesung findet sich in folgender Tabelle:

Tabelle 1.

Stand des Manometers in cm	Zeit in Minuten
2·30	0
1·89	1
1·79	2
1·63	3
1·50	4
1·44	5
1·47	6
1·47	7
1·34	8
1·35	9
1·33	10
1·31	11
1·30	12
1·28	13
1·26	14
1·24	15

Der Wasserdampf wurde abgestellt und Luft an der Birne vorbeigeleitet.

Stand des Manometers in cm	Zeit in Minuten
1·37	16
1·59	17
1·70	18
1·80	19
1·85	20
1·92	21
1·90	22
1·90	23
1·90	24

Stand des Manometers in cm	Zeit in Minuten
1·90	25
1·89	26
1·88	27
1·86	28
1·84	29

Wie aus diesen Zahlen ersichtlich ist, stellte sich nach zehn Minuten ein regelmässiger Gang des Manometers ein, was bedeutet, dass von diesem Zeitpunkt an Gleichgewicht zwischen dem Wasserstoffdruck inner- und ausserhalb der Birne herrscht. Das nunmehr eintretende regelmässige Fallen des Manometers um 0·02 cm pro Minute ist verursacht durch die Transpiration von Wasserdampf durch die Poren des glühenden Platins. Nach der 15. Minute wurde der Wasserdampf abgestellt und statt seiner atmosphärische Luft durch die Erhitzungsröhre an der Platinbirne vorbeigeleitet. Die Folge davon ist, dass nunmehr der Wasserstoff, der sich in der Birne befindet, wieder aus derselben heraustritt, was am Steigen des Manometers zu ersehen ist. Nach sechs Minuten wird jedoch der Stand des Manometers wieder konstant, und es tritt nach einiger Zeit langsames Fallen ein, das allmählich wieder in den gewöhnlichen Gang übergeht.

Es ergibt sich also aus diesen Zahlen die Dissociation in folgender Weise. Da das Manometer zweischenklig ist, so beträgt der Wasserstoffdruck während des Hindurchströmens des Wasserdampfes:

$$3\,.\,(2{\cdot}30 - 1{\cdot}33 - 10\,.\,0{\cdot}2) = 2(0{\cdot}77) = 1{\cdot}54,$$

diese Zahl gibt den Wasserstoffdruck in Öl-cm. Da 1 mm Quecksilber denselben Druck ausübt wie 14·858 mm Öl, so entspricht dieser Wert einem Quecksilberdruck von 1·04 mm. Aus dieser Zahl ist die Dissociation des Wasserdampfes leicht zu bestimmen. Der Druck, unter dem der Wasserdampf während des Versuches stand, also der der Atmosphäre, betrug 753 mm; 0·1 % Disociation des Wasserdampfes würde also einem Wasserstoffdruck von 0·753 mm Quecksilber oder 11·188 mm Öl entsprechen. Aus dieser Angabe ergibt sich die Dissociation des Wasserdampfes zu 0·137 %.

Die Temperatur während des Versuchs wurde mit dem Thermoelement bestimmt und am Pyrometer eine durchschnittliche Spannung von 15·20 Millivolt (0 Millivolt bei 0°) abgelesen. Das Thermoelement hatte beim Schmelzpunkt des Goldes eine Spannung von 9·58 Millivolt. Da in der Tabelle von Holborn und Day[1]) dem Schmelzpunkt des Goldes — 1064° — für das verwandte Thermoelement Platin, Platin-

[1]) Drud. Ann. **2**, 526 (1900).

Rhodium 10·21 Millivolt entspricht, so ergibt sich für 15·20 Millivolt 1531°. Es war bei diesem Versuch keine Rücksicht genommen worden auf den im Wasserdampf enthaltenen Sauerstoffüberschuss, der durch den Austritt von Wasserstoff durch die Erhitzungsröhre bewirkt wurde. Eine nachträgliche Messung ergab, dass bei der Geschwindigkeit, welche der Wasserdampf während des obigen Versuchs hatte, derselbe bei dieser Temperatur 0·61 mm Sauerstoff enthält. Der Wasserstoffpartialdruck, wie er im Wasserdampf ohne Sauerstoffüberschuss vorhanden ist, berechnet sich zu $\sqrt[3]{2 . (H_2)^2 . (O_2)}$. Im Millimeter Quecksilber betrug nach den mitgeteilten Zahlen der Wasserstoffdruck, also (H_2), 1·04. Für den Sauerstoffdruck ist zu setzen $(O_2) = 0{\cdot}52 . 0{\cdot}61 = 1{\cdot}13$ mm. Der Wasserstoffdruck ist also $\sqrt[3]{2 . (1{\cdot}04)^2 . (1{\cdot}13)} = 1{\cdot}34$ mm. Diesem Drucke entspricht eine Dissociation von 0·18 %.

Es wurde auf dieselbe Weise noch ein Versuch bei 1695° gemacht. Schon bevor die Birne diese Temperatur erreichte, wurde sie weich und durch den Druck der Atmosphäre zusammengepresst. Jedoch blieb noch genügend Raum in der Birne frei, so dass dieselbe ebenso gut wie früher zu diesen Versuchen brauchbar war. Dieser Versuch ergab beim Hindurchströmen des Wasserdampfes einen Druck von $2 . (2{\cdot}47 + 0{\cdot}25 - 8 . 0{\cdot}912) = 5{\cdot}24$ cm Öl $= 3{\cdot}53$ mm Quecksilber. Das Manometer erreichte schon nach acht Minuten einen regelmässigen Gang von 0·012 cm pro Minute. Aus dem Wiederansteigen des Manometers beim Vorbeileiten der Luft ergab sich ein Wert für den Wasserstoffdruck von 2·52 cm Öl. Zur Berechnung wurde wieder nur der erste Wert benutzt. Da bei diesem Versuche 0·1 % Dissociation des Wasserdampfes einem Partialdrucke von 0·751 mm Quecksilber entsprechen würde, so beträgt die Dissociation 0·476 %. Wenn man nun zur weitern Korrektion dieses Wertes wiederum einen Sauerstoffüberschuss von 0·61 mm Sauerstoff im Wasser annimmt, so erhält man für die Dissociation 0·518 %.

Bezüglich der Bestimmung der Temperatur wäre hier einiges zu bemerken. Während bei dem ersten Versuch die Temperatur nach der von Holborn und Day angegebenen Methode durch Extrapolation von der Messung des Goldschmelzpunktes einfach zu bestimmen war, hatte sich, wahrscheinlich durch die hohe Temperatur, das Thermoelement in seinen Eigenschaften sehr geändert. Eine Vergleichung mit einem Wannerpyrometer, das mir von Herrn Prof. Dr. Nernst zur Verfügung gestellt wurde und sich bei seinen Versuchen als sehr zuverlässig erwiesen hatte, zeigte eine grosse Verschiedenheit von der durch Extra-

polation vom Goldschmelzpunkte aus gefundenen Werte. In der Tabelle Nr. 2 sind beide Eichungen angegeben.

Tabelle 2.

Temperatur.		
ber. durch Extrapolation vom Goldschmelzpunkte	gef. durch Eichung mit Wannerpyrometer	Diff.
1214°	1245°	31°
1304	1322	18
1396	1421	25
1469	1500	31
1545	1575	30

Als das Thermoelement ein zweites Mal über eine Temperatur von etwa 1550°, welche für die Thermoelemente, wie es scheint, eine kritische ist, erhitzt wurde, zeigte dasselbe wieder bessere Übereinstimmung der Eichungen durch Wannerpyrometer mit den aus der Bestimmung des Goldschmelzpunktes berechneten. Es wurde jetzt der Goldschmelzpunkt höher gefunden als früher: nämlich bei 9·785 Millivolt. Er hatte sich also beträchtlich dem von Holborn und Day festgestellten Werte von 10·21 Millivolt genähert. Jedoch liegen die sämtlichen, bei folgenden Versuchen in Betracht kommenden Temperaturbestimmungen zeitlich zwischen diesen beiden Veränderungen des Thermoelements, so dass also nur die in Tabelle 2 mitgeteilten Werte für die Temperatur in Betracht kommen.

Bei den folgenden Versuchen wurden nun die schon beschriebenen Anordnungen zur Vermeidung der verschiedenen Korrektionen, Fig. 2, benutzt. In Tabelle 3 sind die bei diesen Versuchen gewonnenen Zahlen mitgeteilt. Wie man sieht, wurde es durch die Absorption des in die Birne eingedrungenen Wasserdampfes mittels Phosphorsäure tatsächlich erreicht, dass der regelmässige Gang, der bei dieser Birne sonst besonders stark war (ca. 1 mm Öl pro Minute), auf 0·00091 bis 0·00136 cm in der Minute vermindert wurde. Ausserdem ergab die eudiometrische Untersuchung des austretenden Wasserdampfes keinen Sauerstoffüberschuss. Die Diffusion dauerte jedoch bei diesen Messungen länger als bei den frühern, da die Birne vorher sich zusammengedrückt hatte.

In Tabelle 3 sind die Zahlen für den Stand des Ölmanometers für 3, bei verschiedenen Temperaturen angestellte Versuche wiedergegeben.

Derjenige Wert für den Manometerstand, bei welchem die Diffusion beendet war, ist in nachstehender Tabelle durch einen * bezeichnet. Da bei diesen Versuchen ein Gefässmanometer verwandt wurde, bei welchem der lichte Querschnitt der mit Teilung versehenen Röhre 5% des

Tabelle 3.

Zeit	1. Versuch	2. Versuch	3. Versuch
0	1·07	1·07	1·07
1	1·47	1·53	2·27
2	1·45	1·65	2·79
3	1·65	1·83	2·97
4	1·69	1·87	3·41
5	1·71	1·94	3·62
6	1·74	1·99	3·79
7	1·74	2·10	3·88
8	1·78	2·19	3·98
9	1·77	2·25	4·03
10	1·80	2·32	4·09
11	1·84	2·37	4·12
12	1·87	2·45	4·16
13	1·90	2·47	4·17
14	1·90	2·48	4·23
15	1·95	2·55	4·26
16	1·96	2·65	4·33
17	1·99	2·69	4·33
18	2·02	2·74	4·35
19	2·07	2·77	4·38
20	2·09	2·81	4·46
21	2·11	2·86	4·47
22	2·13	2·89	4·51
23	2·14	2·91	4·54
24	*2·15	2·93	4·59
25	2·15	2·95	4·63
26	2·15	2·95	4·67
27	2·15	2·98	4·69
28	2·15	*2·99	4·74
29	2·15	2·99	4·75
30	2·145	2·99	4·77
31	2·15	2·985	4·77
32	2·16	2·99	4·79
33	2·155	2·995	4·81
34	2·16	3·00	4·80
35	2·16	3·00	*4·81
36		3·00	4·81
37		3·00	4·815
38			4·82
39			4·82
40			4·82
41			4·82
42			4·82
43			4·825
44			4·825

Querschnitts des Gefässes betrug, sind die abgelesenen Werte entsprechend zu korrigieren. Der Barometerstand betrug während dieser Versuche 748 mm. In der folgenden Tabelle finden sich die weitern Angaben, sowie die Resultate der Rechnung:

	1. Versuch:	2. Versuch:	3. Versuch:
Wasserstoffdruck in cm Öl	1·13	2·02	3·93
Dissociation	0·102%	0·184%	0·357%
Millivolt	13·45	14·32	15·35
Temperatur: Wannerpyrometer	1432°	1510°	15·90°

Die folgende Tabelle gibt eine Vergleichung der von mir gefundenen Werte mit den Zahlen, welche aus den von Nernst und von Wartenberg[1]) bei $t = 1124$ und 1207° ausgeführten Bestimmungen auf die entsprechenden Temperaturen extrapoliert wurden. Ich habe ausser den drei bei den letzten Versuchen gefundenen Dissociationsbeträgen noch die beiden vorher gemessenen in dieser Tabelle angeführt:

Tabelle 4.

Temperatur		Dissociation	
$T = t + 273$	t	gef.	ber.
1705°	1432°	0·102%	0·117%
1783	1510	0·182	0·193
1863	1590	0·354	0·319
1968	1695	0·518	0·475

Die Abweichung von den berechneten Zahlen beträgt nur 5—9%.

Messung der Dissociation der Salzsäure.

Die Dissociation der Salzsäure wurde in derselben Anordnung der Apparatur, Fig. 2, untersucht, die sich bei den mitgeteilten Versuchen zur Bestimmung der Wasserdampfdissociation gut bewährt hatte. Anstatt des Phosphorpentoxyds wurde zur Absorption der in die Birne hineintranspirierenden Salzsäure feinkörniger Natronkalk benutzt. Der dem Innern der Porzellanröhre entströmende Chlorwasserstoff wurde in Natronlauge geleitet. Da das Platin von Chlorwasserstoff zu Anfang angegriffen wurde, war hier ein Überschuss an Wasserstoff in der Salzsäure zu befürchten, jedoch erwies sich nach längerm Durchleiten durch die Porzellanröhre das Salzsäuregas vollkommen rein; das war daran zu erkennen, dass das Gas von der Natronlauge vollständig absorbiert wurde. Im übrigen wurden die Versuche genau wie beim Wasserdampf durchgeführt. Es gelang nur, eine Zahl zu erhalten, da die Birne undicht wurde, als ein weiterer Versuch unternommen werden sollte; in Tabelle 5 sind die erhaltenen Zahlen mitgeteilt.

[1]) Loc. cit.

Tabelle 5.

Zeit (Minuten)	Manometerstand (mm Öl)	Zeit (Minuten)	Manometerstand (mm Öl)
0	1·51	15	2·90
1	1·98	20	2·96
2	2·10	25	2·98
5	2·70	26	2·98
8	2·81	27	2·985
12	2·86		

Das Manometer fiel von 1·51 auf 2·97 bis es seinen regelmässigen Gang erreichte. Dieser Gang beträgt etwa 0·0017 cm pro Minute. Der Effekt ist also gleich 1·53 cm. Der Barometerstand während des Versuchs betrug 751·2 mm, da bei 0·1 % Dissociation unter 1000 *HCl* sich $^1/_2\,H_2$ befindet, entspricht derselben ein Wasserstoffdruck von $^1/_2 . 0{\cdot}7512$ mm Quecksilber oder 0·5581 cm Öl. Aus dem gefundenen Wasserstoffdruck von 1·53 cm Öl ergibt sich also eine Dissociation von 0·274 %; es wurde bei diesem Versuch ein anderes Thermoelement benutzt als beim Wasserdampf.

Sogleich nach dem Versuch wurde eine Eichung desselben mit dem Wannerpyrometer vorgenommen. Dabei wurde gefunden, dass 15·20 Millivolt, der Spannung des Elements während des Versuchs, 1537° entspricht. Nach der Extrapolation vom Goldschmelzpunkt wäre $t = 1540°$.

Es ist also bei $t = 1537°$ die Dissociation 0·274 %.

Wie mir Herr Prof. Nernst mitteilt, ist diese Zahl mit andern noch nicht veröffentlichten Bestimmungen über die Gleichgewichte beim Deakonprozess in genügender Übereinstimmung.

Zusammenfassung.

1. In vorstehender Arbeit habe ich ein Verfahren, welches die Bestimmung von chemischen Gasgleichgewichten bei hohen Temperaturen gestattet, angegeben und ausgearbeitet. Das Verfahren beruht auf der Verwendung glühenden Platins als semipermeable Membran, die für Wasserstoff durchlässig, für Sauerstoff, Chlor, Wasserdampf, Chlorwasserstoff usw. undurchlässig ist. Es kann mit Hilfe dieser Methode der Gehalt an Wasserstoff in dem betreffenden Gasgemisch bei beliebiger Temperatur bis zu 0·001 % Genauigkeit untersucht werden.

2. Ich bestimmte die Dissociation des Wasserdampfes in dem Temperaturgebiet zwischen 1432° (0·102 % Dissociation) und 1968° (0·518 %).

3. Für die Dissociation der Salzsäure fand ich bei 1537° 0·274 %.

Zum Schlusse ist es mir eine angenehme Pflicht, auch an dieser Stelle Herrn Prof. Nernst, auf dessen Anregung ich die vorhergehende und diese Arbeit unternahm, für sein stets förderndes Interesse an derselben, sowie für das mir immer bewiesene liebenswürdige Entgegenkommen meinen innigsten Dank auszusprechen.

Gilt die Phasenregel auch für Kolloide?

Von

G. Galeotti.

Herr V. Henri[1]) äussert sich in einer neuerdings in dieser Zeitschrift erschienenen Arbeit bezüglich meiner Abhandlung: „Über die sogenannten Metallverbindungen der Eiweisskörper nach der Theorie der chemischen Gleichgewichte“[2]) folgendermassen: „Daraus folgt eine Kritik mehrerer Arbeiten, insbesondere der Arbeit von Galeotti, der die Phasenregel auf die Verteilung der Salze der Schwermetalle zwischen Eiweiss und Wasser anzuwenden versucht hat....: man erklärt auf diese Weise (siehe was vorangeht), wie es der Autor mit drei Bestandteilen ein bei gegebener Temperatur und Druck variables dreiphasiges System erhalten hat, was mit der Phasenregel im Widerspruch ist, obgleich der Verfasser dies gar nicht bemerkt“.

Diesbezüglich muss ich zunächst hervorheben, dass ich durch meine Arbeit lediglich die graphische Lösung des Problems des chemischen Gleichgewichts bei der Ausfällung von gewissen Proteïden durch die Einwirkung von Schwermetallen versucht habe, und dass ich dabei nicht die Anwendbarkeit der Phasenregel in Betracht gezogen habe.

Denn es ist nunmehr von allen, und vornehmlich von Duhem, die Tatsache anerkannt worden, dass die Phasenregel nicht jene allgemeine Gültigkeit besitzt, die man ihr anfangs zuschreiben wollte.

Es genügt in der Tat die nähere Betrachtung der Bedeutung der Phasenregel, ihrer Ableitung und der Hypothesen, welche verwirklicht werden müssen, damit sie besteht, um sofort zur Überzeugung zu gelangen, dass sie nur in gewissen bestimmten Fällen gelten kann.

Die Phasenregel besteht tatsächlich nur in einer Beziehung zwischen der Zahl der Gleichungen, welche einen thermodynamischen Gleichgewichtszustand eines gewissen Systems definieren, und der Zahl der innern Variabeln desselben Systems. Nun ergeben sich die Gleichungen des Gleichgewichts, und folglich die Kenntnis ihrer Zahl, durch

---

[1]) Diese Zeitschr. **51**, 31 (1905).

[2]) Galeotti, Zeitschr. f. physiol. Chemie **40**, Heft 5 und 6.

einfache Berechnung aus der thermodynamischen Potentialfunktion des Systems, als Summe der Potentiale der einzelnen Phasen betrachtet, nur unter der Bedingung, dass folgende Hypothese aufgestellt wird, nämlich dass die innern Eigenschaften jeder Phase von der gesamten Masse jeder Phase und von jedem andern Einfluss unabhängig sind, welcher von der Gestalt, dem Oberflächenzustand und der elektrischen Beladung der Phase herrühren könnte: derart, dass das thermodynamische Potential jeder Phase von der Temperatur, dem Druck und den Massen der unabhängigen Bestandteile vollständig bestimmt wird, und zwar eine homogene Funktion ersten Grades darstellt.

Nach den modernen Ansichten über die Konstitution der Kolloide scheint aber für dieselben gerade diese Hypothese nicht zu bestehen. Der Zustand einer Kolloidalphase wird nicht nur von den Verhältnissen der Massen der sie zusammensetzenden Bestandteile definiert, sondern hängt auch von der Oberflächenspannung und der elektrischen Beladung der Teilflächen ab, welche an der Zusammensetzung der Phase teilnehmen.

Die Entropie, die Energie und das Volumen einer Kolloidalphase sind nicht Funktionen der Massen der Bestandteile allein und mithin ist es auch nicht das thermodynamische Potential derselben, welchem folglich kein analytischer Ausdruck zugeteilt werden kann. Das Problem des Gleichgewichts bei einem Kolloidalphasen enthaltenden System ist daher sehr viel komplizierter, und es kann nicht wundernehmen, dass hierbei die Phasenregel nicht verwirklicht wird.

Henri erwähnt ferner die Untersuchungen von Whitney und Ober, von Duclaux, van Bemmelen, Biltz und andern, und auf Grund derselben behauptet er, dass bei allen Fällen von Adsorption einer Substanz seitens von Kolloiden ein Teil dieser Substanz, die ich einfach als α bezeichnen will, irreversibel vom Kolloid gebunden ist. Er sagt daher, dass dabei drei Konzentrationen zu betrachten sind: nämlich die Zahl C der in der Flüssigkeit gelösten α-Moleküle, C_r die Zahl der vom Kolloide reversibel gebundenen α-Moleküle, C_i die Zahl der vom Kolloid irreversibel gebundenen α-Moleküle[1]). Er fügt ferner hinzu, dass bei der Erörterung der Verteilung einer Substanz zwischen der Wasser- und Kolloidphase man von einem Gleichgewicht nur zwischen den Konzentrationen C und C_r reden kann, doch nicht zwischen C und der gesamten Konzentration von α in der Kolloidphase (nämlich $C_r + C_i$),

[1]) Ich benutzte Bezeichnungen, die von jenen verschieden sind, die Henri angewendet hat, ohne jedoch im wesentlichen die Bedeutung derselben zu ändern.

und dass bloss die Werte von C und C_r bei der Untersuchung des chemischen Gleichgewichts und bei der Anwendung der Phasenregel in Betracht gezogen werden müssen.

Angenommen, dass diese partielle Irreversibilität wirklich für alle Reaktionen zwischen Kolloiden und andern Substanzen besteht, können wir immerhin drei Fälle betrachten:

1. Dass C_i im Vergleich zu C_r sehr klein ist: dann kann die Reaktion praktisch als reversibel betrachtet werden, und sie wird zu einem Gleichgewichtszustand gelangen. Dies, glaube ich, ist neben den von Henri erwähnten Fällen (Wirkung von Invertin, Emulsin, Maltase usw.) auch der Fall für die Reaktionen zwischen Kolloiden und Elektrolyten, die ich besonders untersucht habe (vgl. Zeitschr. für Physiol. Chemie **54**, Heft 5/6), da es durch Ausspülung und Dialyse immer gelingt, die Elektrolyte von den Kolloiden bis zu einem äusserst geringen Rückstand zu entfernen.

2. Dass C_i im Vergleich zu C_r ziemlich gross ist. Dann wird die grösstenteils irreversible Reaktion zu einem Zustand von Pseudogleichgewicht gelangen, das, einmal zerstört, z. B. infolge einer Veränderung von C, nicht mehr zu den frühern Bedingungen zurückzukehren imstande ist.

3. Dass die Irreversibilität der Reaktion mit der Zeit zunimmt[1]), was sehr wahrscheinlich ist, wegen der grossen Veränderlichkeit der Kolloidphasen. Dann ist es möglich, dass bei frisch hergestellten Mischungen C_i sehr gering und zu vernachlässigen ist, dass es aber mit dem Altern der Lösung grösser wird. In diesem Fall kann man nur für frisch hergestellte Systeme von einem Gleichgewicht reden, später aber wird das Gleichgewicht unbestimmt, und man wird nicht mehr von einem Verteilungskoeffizienten sprechen können.

In den ersten zwei Fällen können wir aber bei der Untersuchung der Verteilung der α-Substanz zwischen der Flüssigkeit und dem niedergeschlagenen Kolloide bloss die Funktion:

$$f(C, C_r + C_i) = 0$$

in Betracht ziehen. Die Beziehungen zwischen C und C_r stellen meiner Meinung nach dagegen gar nicht den Verteilungsvorgang dar, im Sinne wenigstens, den wir dieser Bezeichnung zuschreiben: sie stellen uns nicht

[1]) Dies scheint in der Tat der Fall zu sein für die Reaktionen, die z. B. zwischen gewissen Kolloiden und den entsprechenden Antikörpern auftreten. Die spezifischen Fällungen (von Düngern und Muller) die Neutralisierung der Toxine durch die Antitoxine (Arrhenius und Madsen) erfahren sicher mit der Zeit Veränderungen.

die Gleichgewichtsbedingungen des Systems dar, sondern sie können nur für die Reversibilität der Reaktion massgebend sein, d. h. sie beziehen sich nur auf eine andere Seite des Problems.

Schliesslich muss ich bemerken, dass die Phasenregel, wenn sie, wie ich oben auseinandergesetzt habe, überhaupt für die Kolloide unanwendbar ist, umso weniger auf sie anwendbar sein wird, wenn in den Kolloiden partiell irreversible Reaktionen stattfinden: es folgt daraus, dass auch, wenn man nur die Konzentrationen C und C_r berücksichtigt (wie es von Henri vorgeschlagen wird), man doch nicht die Verwirklichung der Phasenregel dabei erwarten darf.

Beiträge
zur Kenntnis der Halogensauerstoffverbindungen.

Abhandlung IV.
Die Reaktion zwischen Chlordioxyd und Jodion.

Von

William Bray.

1. Einleitung.

In einer frühern Abhandlung wurde gezeigt, dass die Reaktion zwischen ClO_2 und J' in einer sauren Lösung quantitativ nach folgender Gleichung stattfindet:

$$ClO_2 + 5J' + 4H^{\cdot} = 5J + Cl' + 2H_2O. \qquad (1)$$

In einer verdünnten J'-Lösung verlief die Reaktion (in den letzten Stadien) nicht momentan (Abhandlung III, § III). Auch wurde erwähnt, dass Chlordioxyd mit einer neutralen Jodkaliumlösung momentan unter Jodausscheidung reagiert, und dass diese Jodmenge („Jodtitration in neutraler Lösung") viel kleiner ist als das gesamte Jod („Jodtitration").

Es wurden eingehende Versuche gemacht, um die einzelnen in Frage kommenden Reaktionen voneinander zu trennen. Das Resultat dieser Versuche ist folgendes:

1. In neutralen und nahezu neutralen Lösungen (Bicarbonatkohlensäure) findet quantitativ die Reaktion statt:

$$ClO_2 + J' = ClO_2' + J.$$

2. Wenn die $H^{\cdot}$-Konzentration grösser ist (Spuren von starken Säuren oder Natriumacetat + Essigsäure), wird die Folgereaktion:

$$3\,ClO_2' + 2J' = 2JO_3' + 3\,Cl'$$

so rasch, dass im allgemeinen nur die Bruttoreaktion:

$$3\,ClO_2 + 5J' = 2JO_3' + 3J + 3\,Cl'$$

beobachtet wird.

3. Bei noch grössern $H^{\cdot}$-Konzentrationen (resp. bei nachträglichem Ansäuern) verläuft auch die zweite Folgereaktion:

$$JO_3' + 5J' + 6H^{\cdot} = 6J + 3H_2O$$

sehr rasch, so dass unter diesen Umständen nur der Bruttovorgang:

$$ClO_2 + 5J' + 4H^{\cdot} = 5J + Cl' + 2H_2O$$

zur Geltung kommt.

Da die Zerlegung aller dieser Bruttoreaktionen in Teilvorgänge durch zahlreiche Nebenreaktionen erschwert ist, so kann die eingehende Besprechung der Versuche auch vom physikalisch-chemischen Standpunkt gerechtfertigt erscheinen, insofern als sie einen Beitrag zur Methodik derartiger Untersuchungen bringt.

Die erwähnten drei Teilvorgänge lassen sich ihrerseits noch weiter in einfachere Vorgänge zerlegen.

Die Besprechung des mutmasslichen „Mechanismus" aller dieser Reaktionen ist Seite 745 gegeben.

Experimenteller Teil.

Um zu ermitteln, welche Reaktion beim Vermengen einer „neutralen" ClO_2-Lösung mit einer neutralen oder sehr schwach sauren Jodkaliumlösung stattfindet, wurden (*a*) die Jodmenge, welche durch eine bekannte Menge Chlordioxyd in Freiheit gesetzt wird, (*b*) die Jodionmenge, welche mit einer bekannten ClO_2-Menge reagiert, bestimmt. Es sei gleich hier bemerkt, dass die „neutralen" ClO_2-Lösungen stets geringe Mengen HCl und $HClO_3$ enthielten, also in Wirklichkeit schwach sauer waren.

2. Die ausgeschiedene Jodmenge.

Einige vorläufige Titrationen mit Natriumthiosulfat zeigten, dass die „Jodtitration in neutraler Lösung" annähernd ein Fünftel der „Jodtitration" betrug. Der Endpunkt der ersten Titration war sehr scharf. Die Lösung hatte nach der Titration die gleichen Eigenschaften, wie eine Lösung, aus welcher das Jod durch Tetrachlorkohlenstoff entfernt worden ist. Sie war neutral gegen Lackmuspapier, und Jod wurde augenblicklich ausgeschieden, wenn Schwefelsäure zugefügt wurde, dagegen nur langsam beim Zusatz von Essigsäure. Die anwesende Kohlensäure bewirkte nur eine ausserordentlich langsame Jodausscheidung[1]).

Einige Versuche wurden ausgeführt, um sicherzustellen, dass die Anwendung von Thiosulfat als Titrierflüssigkeit zu Fehlern keine Veranlassung gab.

[1]) Eine Lösung, welche beim Titrieren in neutraler Lösung 3·55 ccm Thiosulfat gebraucht haben würde, gab nach zwei Tagen im Dunkeln eine Jodtitration = 7·40 ccm Thiosulfat. Die Differenz entsprechend 3·85 ccm war durch die Wirkung von Kohlensäure ausgeschieden worden.

Die Annahme, dass diese Reaktion nur auf der Gegenwart von CO_2 beruht wurde durch die Wiederholung dieses Versuchs mit den nach Reychler hergestellten Lösungen (siehe Abhandlung III, § III), welche kein CO_2 enthalten, wiederholt. Es konnte nach drei Monaten keine Folgereaktion nachgewiesen werden.

Es wurde nach Beendigung der ersten Titration („Jodtitration neutral") Schwefelsäure zur Lösung hinzugefügt und das in Freiheit gesetzte Jod bestimmt. Die Gesamtjodmenge von diesen zwei Titrationen wurde mit den Ergebnissen der „Jodtitration" verglichen.

Tabelle 1.

In jeder Titration wurden 2·62 ccm ClO_2-Lösung zur KJ-Lösung hinzugefügt.

	1.	2.	
Jodtitration neutral	3·55	3·55	ccm $^1/_{10}$-norm. Thiosulfat
Nach Schwefelsäurezusatz	13·20	13·20	„ „ „
Gesamtjodmenge	16·75	16·75	„ „ „
Jodtitration	16·80	16·75	„ „ „

Da das Endresultat das gleiche ist, so ist zu schliessen, dass die in neutraler Lösung ausgeschiedene Jodmenge durch Titration mit Thiosulfat genau gemessen werden kann, und dass ferner die Gegenwart von Tetrathionat im zweiten Stadium der Reaktion keinen Einfluss auf die Totaltitration hat.

Wenn dagegen Thiosulfat während der Reaktion vorhanden ist, so können sehr beträchtliche Fehler verursacht werden, wie folgende Versuche zeigen. Die Lösungen waren die gleichen wie im vorhergehenden Versuch. Es wurde mehr Thiosulfat zugesetzt, als zur Partialtitration erforderlich war.

Tabelle 2.

	1.	2.	
Thiosulfatzusatz	3·6	10·0	ccm $^1/_{10}$-norm. Thiosulfat
Überschuss	0·05	6·4	„ „ „
Gesamttitration	16·70	15·2	„ „ „
Fehler	0·05	1·55	„ „ „

Die Ursache dieses Fehlers ist darin zu suchen, dass etwas Thiosulfat zu Sulfat oxydiert wird, wodurch das Titrationsresultat zu klein erscheint. Dies ist dieselbe Fehlerquelle, welche sich in der Jodtitration geltend machte (Abhandlung III, § III), wenn das Thiosulfat zu der Lösung hinzugefügt wurde, bevor die Jodausscheidung beendet war. Der Fehler wird aller Wahrscheinlichkeit nach durch die Einwirkung von Jodsäure[1]) auf Thiosulfat hervorgerufen.

[1]) Spezielle Versuche haben gezeigt, dass Thiosulfat in den Reaktionen mit Chlordioxyd, Kaliumpermanganat, Jodsäure und wahrscheinlich mit unterjodiger Säure (vergl. Abhandlung Förster und Gyr, Z. f. Elektroch. **9**, 1) zu Sulfat und nicht zu Tetrathionat oxydiert wird. Dieselbe Reaktion findet auch mit Brom und mit Bromsäure statt (Judson und Walker, Journ. Chem. Soc. (Trans.) **78**, 410 (1898) und wahrscheinlich auch mit Chlorsäure (Bell, Journ. Phys, Chem. **7**, 61. 1903). Folglich ist eine Oxydation zu Tetrathionat (z. B. durch H_2O_2, Jod oder $Fe^{...}$) eine Ausnahme und nicht die Regel.

Eine grosse Anzahl von Versuchen zeigte, dass für dieselbe Lösung diese erste Titration („neutral") reproduzierbare Werte lieferte, welche unabhängig von der Jodkaliumkonzentration waren. Das Verhältnis der Ergebnisse der zwei Titrationen schwankte aber für verschiedene Lösungen zwischen 4·4 und 4·8. Da die höhern Werte mit frisch bereiteten Chlordioxydlösungen erhalten wurden, wo die Säurekonzentration klein war, so war es klar, dass diese Schwankungen durch die anwesende freie Säure verursacht waren. Ich vermutete daher, dass das Verhältnis in einer reinen ClO_2-Lösung fast genau 5 sein würde.

Die Resultate der Umrechnung einiger Versuche, wo die Konzentration der freien Säure (HCl und $HClO_3$) bekannt war, sind in folgender Tabelle angeführt. Die experimentell erwiesene Tatsache, dass beim Zusatz geringer, bekannter Schwefelsäuremengen letztern genau äquivalente Mengen von Jod ausgeschieden wurden, machte es möglich, eine Korrektion für den Säuregehalt der Lösungen anzubringen. Da die Jodtitration in der Tabelle in ccm $^1/_{10}$-norm. Thiosulfat für 2·62 ccm Lösung angegeben ist, so ist auch die in 2·62 ccm enthaltene Säuremenge (Säurekonzentration) in ccm $^1/_{10}$-norm. Thiosulfatlösung ausgedrückt worden.

Tabelle 3.

ClO_2-Lösung zur KJ-Lösung hinzugefügt.

	Jodtitration		Verhältnis: $\frac{\text{Gesamtjodtitration}}{\text{Neutraljodtitration}}$		
	Gesamt	Neutral	Säurekonzentration	gefunden	korrigiert
1.	16·72	3·48	0·13 ccm $^1/_{10}$-norm.	4·80	4·98
2.	30·15	6·40	0·21 „	4·70	4·86
3.	16·60	3·55	0·10 „	4·68	4·82
4.	29·60	6·45	0·31 „	4·57	4·80
5.	15·10	3·32	0·21 „	4·55	4·85
6.	6·95	1·58	0·17 „	4·40	4·93
	ccm $^1/_{10}$-norm $Na_2S_2O_3$ pro 2·62 Lösung				Mittel 4·87

Da der Fehler, welcher durch die Gegenwart von Chlor und Kohlensäure in den Lösungen verursacht wird, in der Richtung liegt, dass das „Verhältnis" verkleinert wird, so ist es wahrscheinlich, dass durch eine reine neutrale ClO_2-Lösung aus einer neutralen Jodkaliumlösung sehr annähernd ein Fünftel des gesamten, in sauren Lösungen ausscheidbaren Jods in Freiheit gesetzt wird, d. h. dass die ausgeschiedene Jodmenge in der neutralen Lösung dem zugefügten ClO_2 äquivalent ist.

Zwei andere Methoden zur Eliminierung des Fehlers, welcher durch die Gegenwart freier Säure bewirkt wurde, gaben ähnliche Resultate.

In einem Fall wurde das ClO_2-Gas in die *KJ*-Lösung eingeleitet. Ein Stickstoff- oder Luftstrom wurde durch die Lösung und dann mittels einer Glasrohrleitung in eine neutrale Jodkaliumlösung geführt (vgl. Abhandlung III, § V).

Die Ergebnisse einer Versuchsreihe sind in der folgenden Tabelle enthalten:

Tabelle 4.

ClO_2-Gas in die *KJ*-Lösung eingeleitet.

Versuchsdauer	Jodtitration neutral	Jodtitration Gesamt	Verhältnis der Titrationen
1. Kurze Zeit	4·40	21·40	4·86
2. „ „	3·00	14·40	4·80
3. 4 Minuten	4·20	20·30	4·83
4. 5 „	4·00	18·95	4·74
5. 10 „	2·59	12·35	4·76
6. 20 „	3·40	16·25	4·72
			Mittel 4·80

Das Verhältnis ist etwas niedriger als erwartet.

In der andern Methode wurden die ClO_2-Lösungen zu Jodkaliumlösungen hinzugefügt, welche Natriumbicarbonat enthielten und mit Kohlendioxyd gesättigt waren[1]). Die freie Säure wurde hier neutralisiert, bevor sie Jod freimachen konnte. Die Werte für das Verhältnis der zwei Jodtitrationen lagen in einer Reihe von Versuchen zwischen 4·75 und 4·90, welche Werte mit den Resultaten der beiden frühern Versuchsreihen sehr gut übereinstimmen. Höhere Werte (4·90 – 5·05) wurden gefunden, wenn die Bicarbonatlösung nicht mit CO_2 gesättigt war.

Um bei möglichst definierten $H^{\cdot}$-Konzentrationen zu arbeiten, habe ich endlich eine Reihe von Versuchen in Natriumacetat-Essigsäurelösungen angestellt.

1. 2·62 ccm einer ClO_2-Lösung wurden unter Umschütteln langsam zu 50 ccm eines Gemenges hinzugefügt, welches bezüglich *KJ* $^2/_5$-molar, *Na*-Ac. $^2/_5$-molar, *H*-Ac. $^1/_{50}$-molar war, und das Jod titriert. Die Operation dauerte drei Minuten. Das ausgeschiedene Jod verbrauchte 6·8 ccm $^1/_{10}$-norm. Thiosulfat; nach sieben Minuten Stehen weitere 0·2 ccm $^1/_{10}$-norm. Thiosulfat. Für den ersten Moment des Vermischens lässt sich hieraus eine Jodausscheidung entsprechend 6·7 ccm $^1/_{10}$-norm. Thiosulfat extrapolieren. Das nach Ansäuern mit überschüssiger H_2SO_4 ausgeschiedene Jod entsprach (nach drei Minuten Stehen) weitern 26·0 ccm Thiosulfat, so dass das gesamte

[1]) Es wurde durch besondere Versuche festgestellt, dass die Titration von Jod in einer Bicarbonatlösung richtige Werte gibt, wenn die Lösung mit CO_2 gesättigt ist, und wenn die Jodkaliumlösung konzentriert genug ist (etwa $^1/_{10}$-normal) (vergl. Abhandlung II).

in saurer Lösung ausgeschiedene Jod 6·8 + 0·2 + 26·0 = 33·0 ccm Thiosulfat entsprechen würde. Verhältnis: $\frac{\text{Jodtitration total}}{\text{Jodtitration „neutral“}} = \frac{33{\cdot}0}{6{\cdot}7} = 4{\cdot}93$.

2. Versuch wie 1; nur wurden vor der ersten Titration 50 ccm Wasser hinzugefügt. Jodtitration total = 32·5 ccm.
Jodtitration „neutral“ extrapoliert = 6·5 ccm. Verhältnis = 5·00.

3. 20 ccm einer sehr verdünnten ClO_2-Lösung wurden zu 50 ccm eines Gemenges: KJ $^1/_5$-molar, Na-Ac. $^1/_5$-molar, H-Ac. $^1/_{100}$-molar hinzugefügt.
Jodtitration total = 23·7 ccm Thiosulfat.
Jodtitration „neutral“ extrapoliert = 4·7 ccm. Verhältnis = 5·04.

4. Wie Versuch 3., nur war die Temperatur auf 10° erniedrigt.
Jodtitration total = 23·6 ccm.
Jodtitration „neutral“ extrapoliert = 4·75 ccm. Verhältnis = 4·97.

5. Wie Versuch 3., nur war die Jodkaliumlösung verdünnter, nämlich $^1/_{25}$-molar. Dementsprechend musste beim Ansäuern mit H_2SO_4 auch KJ hinzugefügt werden. Jodtitration total = 22·45 ccm,
Jodtitration „neutral“ extrapoliert = 4·5 ccm. Verhältnis = 4·99.

6. Wie Versuch 4., nur war das Gemenge konzentrierter bezüglich Essigsäure, nämlich $^1/_{20}$-molar.
Jodtitration total = 23·0 ccm,
Jodtitration „neutral“ extrapoliert = 4·62 ccm. Verhältnis = 4·98.

Alle diese Versuche zeigen, dass bei der Einwirkung von ClO_2 auf Jodkalium in neutraler oder schwach saurer Lösung unter sehr verschiedenen Umständen immer ein Äquivalent Jod pro 1 ClO_2 in Freiheit gesetzt wird.

3. Die verbrauchte Jodionmenge.

Um zu ermitteln, welche Reaktion in der neutralen Lösung stattfindet, wurde zunächst das Verhältnis der Mengen von Jodion und von Chlordioxyd, welche miteinander reagieren, bestimmt. Die folgenden Reaktionen waren a priori denkbar.

Tabelle 5.

a.	$ClO_2 + J' = ClO_2' + J$	Verhältnis $\frac{J'}{ClO_2}$	= 1·0
b.	$2ClO_2 + 3J' = JO_4' + 2Cl' + 2J$	„	= 1·5
c.	$3ClO_2 + 5J' = 2JO_3' + 3Cl' + 3J$	„	= 1·67
d.	$ClO_2 + 3J' = 2JO' + Cl' + J$	„	= 3·0

Von diesen konnte die zweite und vierte ohne weiteres verworfen werden, da Perjodate und Hypojodite in neutraler Jodkaliumlösung sich rasch zersetzen.

Zur Bestimmung des Verhältnisses $\frac{J'}{ClO_2}$ war die Ausarbeitung eines besondern Titrierverfahrens erforderlich. Das Prinzip desselben sei kurz

erläutert. Die Chlordioxydlösung und etwa 20 ccm Tetrachlorkohlenstoff werden in eine Glasstöpselflasche gebracht und aus einer Bürette mit *KJ*-Lösung versetzt. Solange die zugesetzte *KJ*-Menge kleiner ist, als die dem ClO_2 entsprechende, wird das ausgeschiedene Jod von der Tetrachlorkohlenstoffphase aufgenommen, während das nicht zersetzte ClO_2 mit gelber Farbe in der Wasserphase gelöst bleibt. Wird hingegen ein Überschuss von Jodion zugefügt, so löst sich ein Teil des freien Jods unter Bildung von Trijodion mit brauner Farbe in der wässerigen Lösung. Zwischen diesen beiden Stadien (der durch ClO_2 gelb gefärbten und der durch J_3' braun gefärbten wässerigen Phase) lässt sich ein drittes Stadium beobachten, in welchem die wässerige Lösung farblos ist. Dies tritt augenscheinlich dann ein, wenn das zugefügte *KJ* dem ClO_2 genau entspricht, da dann die wässerige Phase weder ClO_2, noch J_3' enthält. Dieses mittlere Stadium — der Endpunkt der Titration — lässt sich sehr scharf beobachten, denn es zeigte sich, dass eine Lösung, welche 0·0001-molar in bezug auf ClO_2 war, in einer Flasche mit einem Durchmesser von 5 cm noch eine deutliche grünlichgelbe Farbe besass, und auch die braune Farbe des Trijodions ist bekanntlich sehr gut sichtbar.

In einer vorläufigen Titration wurde die erforderliche Jodionmenge ungefähr festgestellt. In den genauen Versuchen wurde etwas weniger als die hiernach äquivalente Menge zugefügt (17·0 ccm in den unten angegebenen Versuchen) und der Rest tropfenweise zugesetzt. Die Flasche wurde jedesmal geschüttelt und die Farbe der wässerigen Lösung mit einer vorher hergestellten Farbserie verglichen. Der Endpunkt konnte innerhalb 0·2 ccm der 0·05-norm. Jodkaliumlösung bestimmt werden. Die Ausführung einer Titration erforderte zehn Minuten. Die Resultate sind in folgender Tabelle enthalten.

Tabelle 6.

ClO_2. (2·62 ccm).

Nr.	Jodtitration		Jodion		Verhältnis $\frac{J'}{ClO_2}$
Vorversuch	26·25 ccm	0·1-norm.	17·0 ccm	0·05-norm.	1·64
1.	26·28	„	17·9	„	1·70
2.	26·28	„	17·8	„	1·69
3.	26·28	„	17·7	„	1·68
4.	25·85	„	17·4	„	1·69
5.	25·85	„	17·3	„	1·68 (bei 0°)

Dieses Ergebnis beweist, dass bei der Reaktion Jodat und nicht Chlorit gebildet wird, da für das erstere das theoretische Verhältnis $J' : ClO_2$ gleich 1·67 ist.

Dieses Resultat wurde durch Untersuchung der farblosen wässerigen Lösung, welche bei der Titration erhalten wurde, bestätigt. Zum Nachweis des Jodats dienten die Fällungen mit Silber- und Baryumnitrat, wobei die charakteristischen weissen kristallinischen Niederschläge erhalten wurden.

Das Nichtvorhandensein von Chlorit ergab sich aus der Tatsache, dass die Lösung nach der Ausfällung des Silberjodats praktisch keine oxydierende Wirkung mehr besass, wie es wegen der verhältnismässig beträchtlichen Löslichkeit von $AgClO_2$ der Fall wäre, wenn sich ClO_2' in der Lösung vorgefunden hätte (siehe unten). Die Abwesenheit von Perjodat wurde nach der von Kämmerer[1]) angegebenen und von mir nachgeprüften Methode festgestellt.

Aus den mitgeteilten Resultaten ist der Schluss zu ziehen, dass ClO_2 und J' unter den eben beschriebenen Versuchsbedingungen, d. h. wenn das Jodion während der Reaktion nie im Überschuss ist, quantitativ nach folgender Gleichung reagieren:

$$3\,ClO_2 + 5J' = 2\,JO_3' + 3J + 3\,Cl'. \qquad (2)$$

Es blieb noch übrig, zu untersuchen, ob dieselbe Reaktion auch in Gegenwart von überschüssigem Jodion stattfindet. Qualitative Versuche zeigten, dass unter solchen Verhältnissen reichliche Mengen von Jodat entstehen (vgl. hierzu Seite 743). Hiernach schien, speziell bei Berücksichtigung der Konstanz des Verhältnisses $\frac{ClO_2}{J} = 1$, die Annahme gerechtfertigt, dass obige Gleichung tatsächlich quantitativ den Verlauf der Reaktion zwischen ClO_2 und J' in schwach sauren Lösungen darstellt.

4. Eigentümlichkeiten der Reaktion.

Zweierlei erschien bei dieser Reaktionsgleichung merkwürdig. Einmal die direkte momentane Oxydation von Jodion zu Jodat in saurer Lösung[2]) und zweitens das Auftreten einer „stöchiometrischen Gabelung" der Reaktion[3]). Es wird nämlich J' von ClO_2 gleichzeitig zu Jod und zu Jodat oxydiert. Die Tatsache, dass diese Oxydationsprodukte in einem einfachen stöchiometrischen Verhältnis zueinander stehen, macht es unwahrscheinlich, dass zwei unabhängig voneinander verlaufende Reaktionen vorliegen.

Zur Aufklärung dieser Eigentümlichkeiten waren weitere Versuche erforderlich. Um eine Richtschnur für sie zu haben, schrieb ich zu-

[1]) Zeitschr. f. analyt. Chemie **12**, 377 (1873).
[2]) Vgl. Abhandlung II. [3]) Vgl. Abhandlung I.

nächst die verschiedenen denkbaren (Zwischen-)Reaktionen nieder, mit den Einschränkungen 1., dass keine Gabelung in einer Reaktion eintreten durfte, und dass 2. nicht mehr als drei Mole eines Stoffes an einer Reaktion beteiligt sein sollten[1]) und 3., dass die Reaktion nur aus zwei Teilvorgängen bestehen sollte. Die letztere Beschränkung ist an sich nicht berechtigt, und die erhaltenen Schemata brauchen deshalb den tatsächlichen Mechanismus nicht darzustellen, dagegen zeigen sie, welche „Zwischenstoffe" für die Gabelung massgebend sein können.

Die Zahl der Reaktionen, welche diesen Bedingungen entsprechen, war eine verhältnismässig geringe, und nur in den beiden folgenden Schemata kamen bekannte Stoffe in den Zwischenreaktionen vor:

I. { Primäre Reaktion: $3ClO_2 + 2J' = 2JO_3' + 3Cl$
{ Folgereaktion: $3[Cl + J' = J + Cl']$

II. { Primäre Reaktion: $3[ClO_2 + J' = ClO_2' + J]$
{ Folgereaktion: $3ClO_2' + 2J' = 2JO_3' + 3Cl'$.

Fall I war einer direkten experimentellen Prüfung nicht zugänglich, da die Folgereaktion bekanntlich unter allen Umständen momentan verläuft. Da aber die primäre Reaktion von II die primäre Reaktion I ausschliesst (und umgekehrt), so war von einer Untersuchung des Falles II eine Entscheidung auch hinsichtlich des Falles I zu erhoffen.

Um das Schema II zu prüfen, musste nachgewiesen werden, dass in den bisher verwendeten schwach sauren Lösungen chlorige Säure Jodion sehr rasch zu Jodat oxydiert. Es mussten ferner Bedingungen aufgefunden werden, unter denen diese Folgereaktion langsam, die primäre Reaktion hingegen rasch verläuft. Dies gelang durch Verwendung einer Bicarbonat-Kohlensäurelösung: bei der entsprechenden H'-Konzentration macht die Reaktion nach Ablauf der ersten Stufe Halt, so dass man nahezu das gesamte ClO_2 zu chloriger Säure reduziert in der Lösung wiederfinden kann:

$$ClO_2 + J' = ClO_2' + J. \qquad (3)$$

Auch durch Jodion wird mithin ClO_2 zur Chloritstufe reduziert[2]).

Bevor die eben angedeutete Untersuchung ausgeführt werden konnte, war es erforderlich, Trennungs- und Nachweismethoden für die hier in Betracht kommenden Stoffe auszuarbeiten.

---

[1]) Vgl. Abhandlung I.

[2]) Vgl. Abhandlung III, § V.

5. Analysiermethoden.

Nachweis und Bestimmung von ClO_2' und JO_3'.

a. In Abwesenheit von J'.

In einer Lösung, welche nur Chlorit und Jodat enthält, lässt sich das Chlorit durch die ClO_2[1])-Bildung (Farbe und Geruch) beim Erwärmen einer angesäuerten Lösung nachweisen. Die quantitative Bestimmung beruht auf der Beständigkeit der Jodsäure in einer verdünnten Schwefelsäurelösung bei 100°. Chlorige Säure wird beim Sieden in einer $^1/_2$ Stunde völlig zersetzt, wobei ClO_2 entweicht. Die „Jodtitration" nach Zersetzung der chlorigen Säure gibt die Jodatmenge. Die Differenz zwischen dem ursprünglichen Oxydationswert und diesem gibt die Chloritmenge.

Beleganalysen.

Verwendete Lösungen	10 ccm einer Jodatlösung	= 10·4 ccm $^1/_{10}$-norm. Thiosulfat
	10 ccm einer Chloritlösung	= 21·1 ccm „ „

Folgende Mischungen a., b., c. wurden eine $^1/_2$ Stunde lang mit 80 ccm $^1/_4$-norm. Schwefelsäure in einem Erlenmeyerkolben gekocht und nachher analysiert.

a. 10 ccm der Chloritlösung verbrauchten nach $^1/_2$stündigem Kochen mit H_2SO_4: 0·01 und 0·02 ccm $^1/_{10}$-norm. Thiosulfat

b. 10 ccm der Chloritlösung + 10 ccm der Jodatlösung: 10·4 und 10·4 ccm $^1/_{10}$-norm. Thiosulfat

c. = b. + Salzsäure:

c_1.	$^1/_{400}$-norm. Lösung in bezug auf Cl'	10·37 ccm $^1/_{10}$-norm. Thiosulfat
c_2.	$^1/_{80}$- „ „ „ „ „ „	10·39 „ „ „
c_3.	$^1/_{10}$- „ „ „ „ „ „	10·2 „ „ „

Diese Versuche beweisen, dass die Methode genaue und reproduzierbare Werte gibt, und dass die Anwesenheit kleiner Chlorionmengen keinen Fehler verursacht.

b. In Gegenwart von J'.

Die beschriebene Methode ist nicht anwendbar, wenn Jodion vorhanden ist. Indessen ermöglicht der Unterschied in der Löslichkeit der Silbersalze in Wasser (und in verdünnter Schwefelsäure), den Nachweis und die annähernde Bestimmung des Chlorits in jodionhaltiger Lösung. Eine saure Lösung von Silberjodat (ohne Überschuss von Ag' oder JO_3') ist etwa 1.10^{-4}-molar in bezug auf $AgJO_3$; 35 ccm eines Filtrats mit Jodkalium behandelt setzt 0·2 ccm $^1/_{10}$-norm. Jod in Freiheit. Silberchlorit ist dagegen in Wasser relativ leicht, in verdünnter Schwefelsäure sehr leicht löslich.

---

[1]) Vgl. Abhandlung III, § IV.

Um Chlorit nachzuweisen, setzt man einen Überschuss von Silbernitrat und dann Schwefelsäure zu der Lösung und filtriert. Das Filtrat kann $HClO_2$ enthalten, aber nicht JO_3', Cl' oder J'. Beim Erwärmen wird etwaige vorhandene chlorige Säure zersetzt, und Chlorsilber wird gefällt. Zur quantitativen Bestimmung misst man den Oxydationswert des Niederschlags (= Jodat) und des Filtrats (sofort nach Filtrieren) durch die Jodtitration. Wegen der Zersetzung der chlorigen Säure wird der gefundene Wert für Chlorit immer ein wenig zu klein sein.

6. Die Reaktion zwischen chloriger Säure und Jodion.

Wird eine mit grössern Mengen Natriumacetat und Essigsäure versetzte KJ-Lösung sukzessive zu einer Chloritlösung zugesetzt, so findet eine sehr rasche Reaktion unter vollständigem Verbrauch von Chlorit und Entstehung von Jodat statt:

$$3\,HClO_2 + 2\,J' = 2\,JO_3' + 3\,HCl. \qquad (4)$$

In der Folgereaktion wird langsam Jod ausgeschieden:

$$JO_3' + 5\,J' + 6\,H^{\cdot} = 3\,J_2 + 3\,H_2O.$$

Wird dagegen Chlorit zu überschüssigem 0·1 bis 0·4-norm. KJ hinzugegeben, welche mit Natriumacetat-Essigsäure oder ganz wenig H_2SO_4 angesäuert ist, so verläuft die Reaktion merklich langsam, denn nach etwa zwei Minuten konnten in den betreffenden Versuchen noch ca. 50% der ursprünglichen chlorigen Säure wiedergefunden werden. Anwesenheit von freiem Jod, resp. J_3' beschleunigt den Vorgang, ebenso höhere $H^{\cdot}$-Konzentration. Die Vermutung, dass man umgekehrt durch Verringerung der Acidität den Vorgang stark verlangsamen könnte, bestätigte sich.

In einer Bicarbonat-Kohlensäurelösung entstand in fünf Minuten praktisch kein Jodat. Bei grössern Chloritkonzentrationen konnte immerhin eine langsame Reaktion beobachtet werden. Von einer alkalischen Lösung von Chlorit und Jodkalium wurde nach zwei Tagen kein Jodat gefunden, so dass die Reaktion in alkalischer Lösung praktisch unendlich langsam ist.

Bemerkenswert ist die starke Abhängigkeit der Reaktionsgeschwindigkeit von der $H^{\cdot}$-Konzentration, trotzdem kein Verbrauch an $H^{\cdot}$ stattfindet:

$$3\,ClO_2' + 2\,J' = 2\,JO_3' + 3\,Cl'.$$

Da die chlorige Säure wahrscheinlich eine schwache Säure ist, so nimmt die $H^{\cdot}$-Konzentration sogar zu. Man kann von einer katalytischen Wirkung des $H^{\cdot}$-Ions sprechen oder im Sinne Eulers als eigentlichen wirksamen Bestandteil die undissociierte Säure, resp. das Kation $ClO^{\cdot}$ ansehen.

Sehr eigentümlich und in der chemischen Kinetik nur ganz vereinzelt bekannt ist die Reaktionshemmung durch Erhöhung der Konzentration eines verschwindenden Stoffes (hier des J'). Eine mögliche Deutung dieser Erscheinung, sowie der Beschleunigung der Jodatbildung durch J_2, resp. J_3' wird Seite 746 gegeben.

7. Isolierung der Chloritzwischenstufe.

Die Einwirkung von ClO_2 auf Jodion erwies sich als unter allen Umständen praktisch momentan. Da die Reaktion zwischen Chlorit und Jodion in Bicarbonat-Kohlensäurelösung langsam ist, so musste bei der Einwirkung von ClO_2 auf Jodion in Bicarbonat-Kohlensäurelösung die Reaktion nur bis zur Chloritstufe gehen. Dies ist tatsächlich der Fall.

Nach Zusatz von Natriumbicarbonat und etwas Schwefelsäure zu einer Jodkaliumlösung wurde so viel Chlordioxyd hinzugefügt, bis sich festes Jod ausschied. Das Jod wurde mit Tetrachlorkohlenstoff ausgeschüttelt und das Verhältnis zwischen Chlorit und Jodat in einem Teil der Lösung nach der oben angegebenen Methode b. mit Silbernitrat bestimmt. Nach der Natur dieser Methode musste die Chloritmenge etwas zu klein ausfallen.

Tabelle 7.

	Chlorit	Jodat	% ClO_2 in Chlorit umgesetzt
Versuch 1.	7·5	1·5	83%
„ 2.	17·7	4·1	81%
„ 3.	8·3	13·7	38% (nur wenig Bicarbonat vorhanden)

Da die Reaktion zwischen chloriger Säure und Jodion (4) in einer Bicarbonatlösung nicht völlig zu vernachlässigen ist, und da freies Jod in einer Bicarbonatlösung durch ClO_2 leicht zu Jodat oxydiert wird (siehe unten), so können obige Zahlen als ein Beweis dafür angesehen werden, dass in der Reaktion mit Jodion ClO_2 quantitativ zu Chlorit reduziert wird:

$$ClO_2 + J' = ClO_2' + J, \qquad (5)$$

dass also bei der Reduktion von ClO_2 durch J' die Chloritzwischenstufe primär gebildet wird.

Qualitativ konnte das Auftreten von Chlorit auch bei Einwirkung von ClO_2 auf J' in schwachsaurer Lösung (ganz wenig H_2SO_4 oder Natriumacetatessigsäure) beobachtet werden, wenn die Jodatbildung durch einen Überschuss von Jodion verzögert wird (siehe oben). In der Tat fanden sich unter diesen Umständen neben reichlichem Jodat auch Chloritmengen vor, die aber höchstens 15—20% des verwendeten Chlor-

dioxyds entsprechen. Dieser geringe Prozentsatz ist erklärlich durch die beschleunigende Wirkung des freien Jods (siehe oben).

Im vorhergehenden ist die Möglichkeit einer Oxydation des Jods zu Jodat erwähnt worden. Es schien geboten, auch diesen Vorgang zu untersuchen. Derselbe wurde sowohl in Chlordioxydlösungen (a), als auch in Lösungen von chloriger Säure beobachtet (b).

8. Oxydation von Jod zu Jodat.

a. Reaktion zwischen ClO_2 und Jod.

Trockenes ClO_2-Gas wirkt auf Jod nicht ein[1]). Eine langsame Reaktion findet aber, wie ich beobachtete, in Gegenwart von Wasser statt, wobei HCl und HJO_3 wahrscheinlich nach folgender Gleichung entstehen:

$$ClO_2 + J + H_2O = HJO_3 + HCl. \qquad (6)$$

Die Geschwindigkeit wird durch Schütteln und durch Zusatz von Tetrachlorkohlenstoff erhöht. Letzterer bringt das Jod wahrscheinlich schneller in Lösung. Da in der obigen Reaktion Säure entsteht, so wird eine anfänglich neutrale wässerige Lösung bald stark sauer reagieren. Um den Einfluss der $H^{\cdot}$-Ionkonzentration zu bestimmen, wurde die Reaktion auch in Natriumacetat-Essigsäurelösung und Natriumbicarbonat-Kohlensäurelösung untersucht, in welchem die $H^{\cdot}$-Konzentration während der Reaktion angenähert konstant bleibt. Es zeigte sich, dass die Geschwindigkeit der Reaktion am grössten in der Bicarbonatlösung[2]), kleiner in der Essigsäure- und äusserst klein in der (sauer gewordenen) wässerigen Lösung war.

Die Abnahme der Geschwindigkeit mit der Säurekonzentration deutet wieder darauf hin, dass nicht Jod selbst, sondern HJO der aktive Bestandteil der Jodlösung ist (vgl. Abhandlung II). Aus dem Gleichgewicht für die Hydrolyse des Jods:

$$J_2 + H_2O \rightleftarrows HJO + H^{\cdot} + J'$$

geht ohne weiteres hervor, dass mit zunehmender $H^{\cdot}$-Ionkonzentration der Vorgang $(ClO_2 + HJO)$ verzögert werden muss. Das sich bildende Jodion wird momentan mit ClO_2 reagieren. Da bei letzterm Vorgang in Bicarbonatlösung Chlorit entsteht, so war, für den Fall der Richtigkeit obiger Annahmen, auch hier das Vorhandensein von Chlorit in der Bicarbonatlösung zu erwarten. Tatsächlich fand sich etwa ein Teil ClO_2' auf zwei bis acht Teile JO_3' in der Lösung vor, wodurch die Richtig-

[1]) Kämmerer, Pogg. Ann. **138**, 405 (1869).

[2]) Es sei hier erwähnt, dass ca. 20 ccm einer ClO_2-Lösung beim Schütteln mit einem Überschuss von Jod (in CCl_4 gelöst) je nach der Konzentration bei Zimmertemperatur in 5—20 Minuten entfärbt wurden.

keit der gemachten Annahme über die Rolle des HJO bestätigt wird. Hinzugefügt sei noch, dass nach Ablauf der ClO_2-J'-Reaktion das gebildete Chlorit bei Gegenwart von Jod langsam verschwand. Einige Versuche über diese Reaktion finden sich im folgenden Paragraphen.

b. Die Reaktion zwischen Chlorit und Jod.

Die folgenden Messungen zeigen den Verlauf der Chlorit-Jodreaktion (Jod in CCl_4 gelöst). Die Messungen wurden mit Hilfe der Seite 740 beschriebenen Methode a. ausgeführt.

	Jodtitration (2·62 ccm) für Jodat	Chlorit
Sofort nach Verschwinden des ClO_2	8·6	2·4 ccm $^1/_{10}$-norm. Thiosulfat
Nach 1¼ Stunden	9·4	1·7 „ „ „
„ 20 „	10·4	0·8 „ „ „

Die Reaktion ist wahrscheinlich:

$$5\,HClO_2 + 4\,J + 2\,H_2O = 4\,HJO_3 + 5\,HCl. \qquad (7)$$

Es ist bemerkenswert, dass in einer Bicarbonatlösung die Reaktion zwischen Chlorit und Jod schneller verläuft, als die Reaktion zwischen Chlorit und Jodion. Über den Einfluss der Wasserstoffionkonzentration lässt sich etwas sicheres nicht aussagen. Man darf jedenfalls nicht annehmen, dass diese Reaktion analog derjenigen zwischen ClO_2 und Jod durch H'-Ion verzögert wird, denn die Reaktionsfähigkeit der chlorigen Säure wird durch H'-Ion stark erhöht. In saurer Lösung wäre es bei einem so schnellen Verlauf der Reaktion (7) möglich, dass sie bei der Jodatbildung in den Reaktionen (2) und (4) eine Rolle spielen könnte.

Es wurde festgestellt, dass Reaktion (7) in einer Essigsäurelösung stattfand und vollständig verlief. Die Geschwindigkeit ist nicht gemessen worden. In schwefelsaurer Lösung und bei Anwesenheit von wenig Jodion muss für diese Reaktion ein praktisch momentaner Verlauf angenommen werden, wie folgende Beobachtung beweist. Bei Zusatz von einer kleinen Menge einer Jodkaliumlösung zu einer Lösung von chloriger Säure (Chlorit + H_2SO_4) wurde etwas Jod ausgeschieden, welches sogleich wieder verschwand[1]). Das Jod war durch seine Farbe und durch Stärke nachgewiesen worden.

Auch bei der Reaktion zwischen chloriger Säure und Jod ist es aus verschiedenen Gründen wahrscheinlich, dass nicht das gelöste Jod selbst, sondern die hydrolytisch abgespaltene unterjodige Säure oxydiert wird.

---

[1]) Nach weiterm Zusatz von J' erhielt ich eine braune Lösung, welche ähnliche Eigenschaften besass, wie die von Skrabal untersuchten Lösungen (Chemiker-Zeitung 29, 550 1905), weshalb die Anwesenheit von HJO anzunehmen ist.

9. Mechanismus der Reaktionen.

Zum Schluss soll die Frage des Mechanismus der verschiedenen Reaktionen erörtert werden. Wie schon öfters erwähnt, darf man nicht ohne weiteres annehmen, dass die „isolierten" Reaktionen (z. B. 3 und 4) den wirklichen Verlauf der Gesamtreaktion darstellen[1]).

Die Reaktion $ClO_2 + J' = ClO_2' + J$. Die primäre Reduktion des Chlordioxyds zu der Chloritstufe ist durchaus wahrscheinlich, da derselbe Vorgang in manchen andern Reaktionen des ClO_2 stattfindet (III, § V). Was den Vorgang $J' \rightarrow J$ betrifft, so ist eine primäre Hypojoditbildung aus Analogiegründen eher zu erwarten, als ein direkte Oxydation des Jodions zu Jod (Abhandlung II). Ferner zeigte die kinetische Untersuchung der analogen Reaktion zwischen ClO_2 und Cl' (III, § VI), dass die primäre Reaktion aller Wahrscheinlichkeit nach:

$$2\,ClO_2 + Cl' + H_2O = 2\,HClO_2 + ClO'$$

ist. In Übereinstimmung hiermit ist für die primäre Reaktion zwischen ClO_2 und J':

$$2\,ClO_2 + J' + H_2O = 2\,HClO_2 + JO'$$

anzunehmen.

In einer Bicarbonatlösung ist die bekannte Reaktion:

$$JO' + J' + 2H' = J_2 + H_2O$$

die Folgereaktion. Zusammen ergeben diese beiden Reaktionen die Reaktion: $2\,[ClO_2 + J' = ClO_2' + J]$.

Letztere lässt sich in einer KJ-Lösung isolieren, in welcher die OH'- und H'-Konzentrationen klein genug sind, um einen sehr langsamen Verlauf der Reaktionen:

$$2\,ClO_2 + 2\,OH' = ClO_2' + ClO_3' + H_2O,$$

$$3J_2 + 6\,OH' \,(\rightleftarrows 3JO' + 3J' + 3H_2O) = JO_3' + 5J' + 3H_2O$$

und: $3\,HClO_2 + 2J' = 2JO_3' + 3\,HCl$

zu bewirken.

Die Reaktion $3\,HClO_2 + 2J' = 2JO_3' + 3\,HCl$. Diese Reaktion findet, wie oben erwähnt, momentan statt, schon wenn die Lösung ganz schwach sauer ist. Sie lässt sich isolieren, wenn die H'-Konzentration klein genug ist, um einen langsamen Verlauf der Reaktion:

$$JO_3' + 5J' + 6H' = 3J_2 + 3H_2O$$

zu bewirken.

Vor allem ist hervorzuheben, dass in dieser Reaktion eine rasche Oxydation des Jodions zu Jodat in saurer Lösung stattfindet, und dass sie zurzeit das einzige Beispiel eines solchen Vorganges ist. Sie ist,

[1]) Vgl. oben S. 739 und Abhandlung I.

wie ich an einer andern Stelle ausgeführt habe (Abhandlung II), die einzige Reaktion, wo eine direkte Oxydation des Jodions zu Jodat angenommen werden darf. In den andern Reaktionen ($J' \rightarrow JO_3'$) entsteht das Jodat durch die Zersetzung von Hypojodit, so dass die Vorgänge nur in alkalischen Lösungen stattfinden. Ob in diesem Fall die Jodatbildung eine primäre ist, können erst weitere Untersuchungen zeigen.

Es sei darauf hingewiesen, dass bereits jetzt einige mehr qualitative Andeutungen für den Mechanismus der Reaktion vorliegen. Insbesondere die so eigentümliche Verzögerung der Reaktion durch überschüssiges J' (Seite 741 und 742), sowie die Beschleunigung durch Anwesenheit von freiem Jod (Seite 741 und 742) können Fingerzeige geben. Beide Tatsachen weisen darauf hin, dass primär $HClO_2$ überhaupt nicht oder nur sehr langsam mit HJ reagiert, und dass erst durch eine Reaktion zwischen $HClO_2$ und J_2, resp. HJO eine Oxydation des Jodions „induziert" wird.

Folgendes Schema, das aus lauter sehr rasch verlaufenden Vorgängen zusammengesetzt gedacht ist, scheint mir das einzige zu sein, das allen beobachteten Tatsachen gerecht wird. Es setzt zwar einen unbekannten Stoff voraus, doch sind dessen Eigenschaften aus Analogiegründen durchaus möglich:

a. $3\,[HClO_2 + HJO \rightarrow HClO + HJO_2]$
b. $3\,HJO_2 \rightarrow 2\,HJO_3 + HJ$
c. $3\,[HClO + HJ \rightarrow HCl + HJO]$

Zusammen[1]): $3\,HClO_2 + 2\,HJ \rightarrow 3\,HCl + 2\,HJO_3$.

Dieses Schema erklärt die Verzögerung der Bruttoreaktion durch Erhöhung der J'-Konzentration und die Beschleunigung durch J_2, resp. J_3', denn der ganze Zyklus verläuft um so schneller, je grösser die „stationäre" HJO[1])- und mithin $HClO$-Konzentration ist.

Nach dieser Auffassung könnte der ganze Zyklus von Reaktionen erst eintreten, wenn etwas $HClO$, resp. HJO entstanden ist.

Die Reaktion $3\,ClO_2 + 5\,J' = 2\,JO_3' + 3\,J + 3\,Cl'$. Aus den vorhergehenden Untersuchungen ist ersichtlich, dass diese Reaktion nur bei Neben- und Folgereaktionen von H'- und J'-Konzentrationen innerhalb eines kleinen Gebietes tatsächlich stattfinden kann. Es ist zu bemerken, dass das Verhältnis 1 : 1 von ClO_2 zu dem gebildeten Jod (vgl. Tabelle 1)

[1]) Eine etwaige gleichzeitige Folgereaktion $HJO + HJ \rightleftarrows J_2 + H_2O$ kann die Stöchiometrie der Bruttoreaktion nicht stören, da sich das obige Gleichgewicht in dem Masse von rechts nach links verschieben wird, wie HJO durch $HClO_2$ oxydiert wird.

nicht an diese Reaktion gebunden ist, sondern sich auch beim Stattfinden der Reaktion $ClO_2 + J' = ClO_2' + J$ ergeben wird. Daher ist dieses Verhältnis von den relativen Mengen von gebildetem ClO_2' und JO_3' unabhängig und kann nur durch die Folgereaktionen $HClO_2 + J$, resp. $HJO_3 + J'$ (überschüssig) eine Änderung erleiden.

Was den Mechanismus dieser Reaktion betrifft, so ist zunächst so gut wie sicher, dass das ClO_2 primär zu chloriger Säure reduziert wird. Sehr wahrscheinlich wird ferner Jodion primär zu Hypojodit oxydiert:

$$2\,ClO_2 + J' + H_2O = 2\,HClO_2 + JOH.$$

Die gleichzeitige stöchiometrische Entstehung von Jod und Jodat (die Gabelung der Reaktion) setzt sich jedenfalls aus der primären Reduktion des ClO_2 zu $HClO_2$ und der nachfolgenden Bildung von Jod und Jodat zusammen.

Eine verschiedene Auffassung kann also nur bezüglich des Schicksals des Jodions herrschen. Nimmt man eine primäre Oxydation von Jodion zu Jod in der ersten Reaktion und eine direkte Oxydation von Jodion zu Jodat in der zweiten Reaktion an, so ist das Schema einfach:

$$\begin{aligned} 3\,[ClO_2 + HJ &= HClO_2 + J] \\ 3\,HClO_2 + 2\,HJ &= 3\,HCl + 2\,HJO_3 \end{aligned}$$

$$\text{Zusammen: } 3\,ClO_2 + 5\,HJ = 2\,HJO_3 + 3\,J + 3\,HCl.$$

Wie bei der Besprechung der Mechanismen der einzelnen Reaktionen auseinandergesetzt wurde, sind die obigen Annahmen unwahrscheinlich. Wahrscheinlicher, wenn auch nicht in allen Teilen streng erwiesen ist daher das folgende Schema:

$$\begin{aligned} 3\,[2\,ClO_2 + JH + H_2O &= 2\,HClO_2 + JOH] \\ 6\,[HClO_2 + HJO &= HClO + HJO_2] \\ 2\,[3\,HJO_2 &= 2\,HJO_3 + HJ] \\ 6\,[HClO + HJ &= HCl + HJO] \\ 3\,[JOH + HJ &= J_2 + H_2O] \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} \text{Zusammen: } 6\,ClO_2 + 10\,HJ &= 4\,HJO_3 + 3\,J_2 + 6\,HCl \\ \text{oder: } 3\,ClO_2 + 5\,J' &= 2\,JO_3' + 3\,J + 3\,Cl'. \end{aligned}$$

Aus diesem Schema würden, wie man sieht, verschiedene Bedingungen für den Verlauf der angenommenen Reaktionen folgen. Erst durch deren experimentelle Prüfung kann die Frage hinsichtlich der Richtigkeit des Schemas endgültig entschieden werden. So wäre vor allem die Geschwindigkeit der Reaktion zwischen $HClO_2$ und Jod zu messen. Des weitern wären die Vorgänge bei der Reduktion der $HClO_2$ (worüber bisher fast nichts bekannt ist) zu untersuchen, speziell die Reduktion durch Jodion.

Die Reaktion $ClO_2 + 5J' + 4H' = 5J + 2H_2O + Cl'$. In saurer Lösung ist dieselbe primäre Reaktion anzunehmen, wie in den beiden vorhergehenden Fällen:

$$2ClO_2 + J' + H_2O = 2HClO_2 + JO'.$$

Dass auch in saurer Lösung Chlorit- und Jodatbildung erfolgt, ergibt sich aus folgenden Erwägungen. Es war gelegentlich der Bestimmung der Genauigkeit der „Jodtitration" von Chlordioxyd bemerkt worden, dass, wenn ClO_2 zu überschüssigem HJ hinzugefügt und das ausgeschiedene Jod sofort mit Thiosulfat titriert wurde, sich kleine und schwankende Werte ergaben. Die Ursache hiervon ist mit Sicherheit in der Oxydation des Thiosulfats zu Sulfat durch ein während der Reaktion gebildetes Oxydationsmittel zu suchen. Als solche können nun Jodat und Chlorit in Frage kommen, da Chlordioxyd mit Jodion momentan reagiert, und da ferner HJO in saurer Jodionlösung keine erhebliche Konzentration annehmen kann[1]).

Die Reaktion, in welcher Jodsäure zu Jod reduziert wird, ist:

$$JO_3' + 5J' + 6H' = 3J_2 + 3H_2O.$$

Im Verhältnis zu den übrigen momentan verlaufenden Reaktionen ist dieser Vorgang ein langsamer. Daher müssen die letzten Stadien der Gesamtreaktion wenigstens in verdünnten Lösungen relativ langsam verlaufen, was auch experimentell gefunden wurde.

Zusammenfassung.

1. Folgende Reaktionen zwischen ClO_2 und J' wurden untersucht:

a. in einer Bicarbonatlösung:

$$ClO_2 + J' = ClO_2' + J;$$

b. in der sogenannten „neutralen" Lösung:

$$3ClO_2 + 5J' = 2JO_3' + 3J + 3Cl';$$

c. in saurer Lösung:

$$ClO_2 + 5J' + 4H' = 5J + Cl' + 2H_2O.$$

2. Als primärer Vorgang ist durchweg die folgende, momentan verlaufende Reaktion anzunehmen:

$$2ClO_2 + J' + H_2O = 2HClO_2 + JO'.$$

3. Die sehr rasch verlaufende Reaktion:

$$3HClO_2 + 2J' = 2JO_3' + 3HCl,$$

welche zusammen mit a. die Reaktion b. ergibt, ist ebenfalls untersucht worden. Sie ist die einzige Reaktion, in der eine rasche Oxydation des

[1]) Dass HJO unter diesen Umständen mit Thiosulfat nicht reagiert, ist in Abhandl. II bei der Besprechung der Reaktion $H_2O_2 - J' - S_2O_3''$ erwähnt worden.

Jodions zu Jodat in einer sauren KJ-Lösung stattfindet. Es ist nicht unwahrscheinlich, dass das Jodat sekundär entsteht.

4. Es wurde gefunden, dass Jod in folgenden Reaktionen zu Jodat oxydiert wird:

$$ClO_2 + J + H_2O = HJO_3 + HCl,$$
$$5\,HClO_2 + 4\,J + 2\,H_2O = 4\,HJO_3 + 5\,HCl.$$

Es ist sehr wahrscheinlich, dass in diesen Reaktionen HJO und nicht Jod selbst, die „aktive", d. h. reagierende, Substanz ist.

5. Es ist ein Fall gefunden worden, in dem die Reaktionsgeschwindigkeit verringert wird, wenn die Konzentration eines der reagierenden Stoffe vergrössert wird.

6. Es sind analytische Methoden für die Bestimmung von Chlorit neben Jodat ausgearbeitet worden.

Der vorliegende Zyklus von Arbeiten[1]) ist im physikalisch-chemischen Institut zu Leipzig in der Zeit vom Mai 1903 bis April 1905 ausgeführt worden.

Meinem verehrten Lehrer, Herrn Prof. Dr. Luther, spreche ich für seine Anregung zu dieser Arbeit und für seinen immer gern und reichlich gespendeten Rat meinen besten Dank aus. Ebenso bin ich den Herren Assistenten, Dr. Freundlich und Dr. Neumann, zu grösstem Danke verpflichtet.

[1]) Diese Zeitschr. **54**, 463 (1906) und Zeitschr. f. anorg. Chemie **48**, 217.

Über
das anomale Verhalten von Löslichkeitskurven, in bezug auf Hydratbildung in der flüssigen Lösung.

Von

J. J. van Laar.

(Mit 1 Figur im Text.)

1. In ihrer Abhandlung[1]) über: „Gleichgewichte zwischen festen und flüssigen Phasen in ternären Systemen usw." haben Bakhuis Roozeboom und Aten auf Seite 477—480 die anomalen Lösungskurven, welche bei verschiedenen Salzen beobachtet wurden, eingehend betrachtet, und wahrscheinlich gemacht, dass diese Erscheinung auf Hydratbildung in der flüssigen Lösung und vielleicht auch auf die Bildung hydratisierter Ionen zurückzuführen sei (Seite 479). Auf Seite 498—501 wird darauf noch zurückgekommen, und wiederum der grösste Teil der Änderung des normalen Verlaufs der Schmelz-(Lösungs-)kurven auf Rechnung von exothermer Hydratbildung des Salzes „oder seiner Ionen" geschoben; jedenfalls bei denjenigen retrograden Kurven, welche in das Gebiet sehr geringer Löslichkeit fallen. Denn in verdünnten Lösungen ist die Änderung der Ionisation mit der Temperatur und mit der Konzentration zu gering, um dadurch allein den retrograden Teil der Kurve erklären zu können. Die genannten Autoren sind nicht weiter auf die Frage eingegangen, welcher Anteil an der Hydratisierung diesen beiden Formen der Hydratbildung zukommt.

Es ist aber unschwer, die Sache rechnerisch zu verfolgen, und dadurch zu zeigen, dass jedenfalls in verdünnten gesättigten Lösungen die Hydratisierung hauptsächlich den Ionen zugeschrieben werden muss, will man von den Eigentümlichkeiten der Lösungskurve Rechenschaft geben.

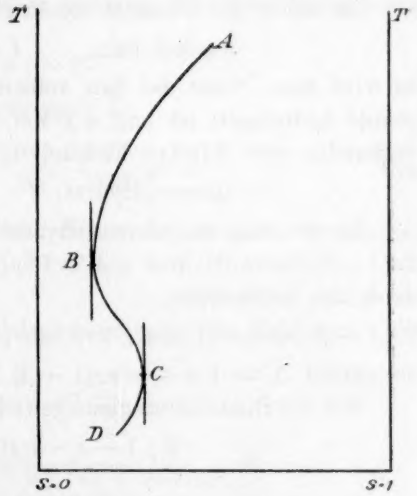
2. Dass die Hydratbildung des Salzes allein niemals imstande ist, die Anomalien zu erklären, kann leicht ohne irgend welche Berech-

[1]) Diese Zeitschr. **53**, 449 (1905).

nung deutlich gemacht werden. Denn der rückläufige Teil BC kann niemals entstehen, ohne dass die totale Lösungswärme L durch 0 geht und negativ wird. (Theoretisch muss die Lösungskurve schliesslich wiederum normal werden (CD), was z. B. beim Gips und bei den fettsauren Salzen von *Ca* und *Ba* gefunden worden ist; aber in diesen Fällen wurde das Stück AB nicht beobachtet). Da nun für L gesetzt werden kann:

$$L = L_0 + W + q_1 + q_2 + Q,$$

wo L_0 die reine Lösungs-(Schmelz-)wärme des Salzes, W die Mischungswärme, q_1 die Ionisationswärme, q_2 die Wärme, welche absorbiert wird bei der Änderung des Associationsgrades des Wassers, und Q die Hydratisierungswärme bezeichnet; und W, q_1 und q_2 stets sehr gering sind im Vergleich mit L_0, so muss notwendig Q einen grossen negativen Wert besitzen, um $L = 0$ und sogar negativ zu machen.



Aber bei dem weit vorgeschrittenen Dissociationsgrad des Salzes in verdünnten Lösungen kann unmöglich die Hydratisierungswärme des undissociierten Salzes einen so grossen Wert annehmen, dass L negativ ausfallen würde, und es bleibt somit nichts anderes übrig, als dass die Ionen hydratisiert sind.

Man kann die Sache auch so auffassen: das Salz ist in wässeriger Lösung hydratisiert, und ob nun das Salz als solches gegenwärtig ist oder ganz oder teilweise in dem isomeren Zustande der Ionisierung, tut nichts zur Sache.

Schon mehrfach ist die Vermutung, dass die Ionen Hydratwasser besitzen, zur Erklärung von verschiedenen Tatsachen herangezogen worden, u. a. um zu erklären, dass die Ionengeschwindigkeiten so wenig von den Molekulargewichten der betreffenden Ionen abhängig sind.

3. Wir gehen jetzt dazu über, eine Formel aufzustellen für die Änderung der Sättigungskonzentration s mit der Temperatur, in dem einfachen Falle, dass W, q_1 und q_2 vernachlässigt werden können, und dass das Salz ganz in den Ionenzustand übergegangen ist. (Die nach-

folgenden Berechnungen bleiben fast ungeändert, wenn ein Nichtelektrolyt in Lösung Hydratbildung erleidet.) Dabei setzen wir der Einfachheit halber voraus, dass nur ein Hydrat in Lösung existiert, und dass das feste Salz anhydrisch ist. Wenn das feste Salz hydratisiert ist, und in der Lösung ein (oder mehrere) höhere Hydrate existieren, bleibt jedoch die Sache im Grunde ungeändert.

Es sei in der flüssigen gesättigten Lösung vorhanden, brutto:

$$s \text{ g-Mol. Salz}; \qquad 1 - s \text{ g-Mol. Wasser};$$

es wird dann, wenn das Salz vollkommen ionisiert und in diesem Zustande hydratisiert ist (mit n g-Mol. Hydratwasser auf je 1 g-Mol. Salz), vorhanden sein (binäre Elektrolyte vorausgesetzt):

$$2s \text{ (Ionen-)Hydrat}; \qquad 1 - s - ns \text{ Wasser}.$$

Es sei nun das (Ionen-)Hydrat wiederum teilweise dissociiert in $2s(1-\beta)$ (Ionen-)Hydrat und $2s\beta$ Salz (Ionen) $+ ns\beta$ Wasser; wir haben dann also schliesslich:

$2s(1-\beta)$ (Ionen-)Hydrat; $2s\beta$ Salz (Ionen); $1 - s - ns(1-\beta)$ Wasser, zusammen $N = 1 + s - ns(1-\beta)$ Teilchen.

Für das Dissociationsgleichgewicht der (Ionen-)Hydrate gilt folglich:

$$\frac{\frac{s\beta}{N}\left(\frac{1-s-ns(1-\beta)}{N}\right)^{\frac{1}{2}n}}{\frac{s(1-\beta)}{N}} = K,$$

wenn wir der Einfachkeit halber wie oben den Dissociationszustand β der Ionenhydrate für die beiderlei Ionen als den gleichen voraussetzen und annehmen, dass $\frac{1}{2}n$ Wassermoleküle auf das positive Ion und $\frac{1}{2}n$ Moleküle auf das negative Ion kommen.

Für $$\frac{1-s-ns(1-\beta)}{N} = \frac{1-s-ns(1-\beta)}{1+s-ns(1-\beta)}$$

kann nun offenbar geschrieben werden, da wir s als klein voraussetzen (verdünnte gesättigte Lösungen) $1 - 2s$, so dass die obige Beziehung übergeht in:

$$\frac{\beta}{1-\beta}(1-2s)^{\frac{1}{2}n} = K,$$

oder:

$$\frac{\beta}{1-\beta}(1-ns) = K, \tag{1}$$

wo K bei verdünnten Lösungen nur eine Temperaturfunktion ist.

Wir ersehen hieraus, dass β nahezu von dem Gehalt s unabhängig ist.

Aus (1) geht noch hervor:

$$\beta = \frac{K}{(1-ns)+K}; \qquad 1-\beta = \frac{1-ns}{(1-ns)+K}. \tag{2}$$

4. Jetzt können wir die Gleichgewichtsbeziehung zwischen festem Salz und dem Salz in der Lösung aufstellen. Wenn μ' das molekulare Potential des festen Salzes ist, und μ dasjenige der wasserfreien Ionen, so gilt die Gleichung:

$$\mu - \mu' = 0,$$

folglich nach totaler Differenzierung nach T:

$$\frac{\partial(\mu-\mu')}{\partial T} + \frac{\partial(\mu-\mu')}{\partial s}\frac{ds}{dT} = 0. \tag{α}$$

Das erste Glied der linken Seite dieser Gleichung ist bekanntlich $= -\frac{L}{T}$.

Für das zweite kann geschrieben werden (μ' ist nicht von s abhängig):

$$\frac{\partial(\mu-\mu')}{\partial s} = \frac{\partial \mu}{\partial s},$$

was mit:

$$\mu = \left(C_1 + RT\log\frac{s\beta}{N}\right) + \left(C_2 + RT\log\frac{s\beta}{N}\right),$$

wo bei verdünnten Lösungen C_1 und C_2 wiederum nur von T abhängig sind, übergeht in:

$$\frac{\partial \mu}{\partial s} = 2RT\left[\frac{d\log s}{ds} + \frac{\partial \log\beta}{\partial s} - \frac{\partial\log(1+s-ns(1-\beta))}{\partial s}\right],$$

d. h. in:

$$\frac{\partial \mu}{\partial s} = 2RT\left[\frac{1}{s} + \frac{1}{\beta}\frac{\partial\beta}{\partial s} - \frac{1}{1+s-ns(1-\beta)}\left(1-n(1-\beta)+ns\frac{\partial\beta}{\partial s}\right)\right],$$

oder:

$$\frac{\partial \mu}{\partial s} = \frac{2RT}{s}\left[1+\frac{s}{\beta}\frac{\partial\beta}{\partial s} - s(1-n(1-\beta))\right],$$

wenn wir im Ausdruck zwischen [] alle Glieder mit s^2 usw. vernachlässigen.

Nun folgt aus (1), in der Form:

$$\log\beta - \log(1-\beta) + \log(1-ns) = \log K,$$

für $\frac{\partial\beta}{\partial s}$:

$$\left(\frac{1}{\beta} + \frac{1}{1-\beta}\right)\frac{\partial\beta}{\partial s} - \frac{n}{1-ns} = 0,$$

d. h.: $$\frac{\partial \beta}{\partial s} = n\beta(1-\beta),$$

da hier offenbar nur Glieder mit s^0 beibehalten werden müssen.

Wir bekommen somit:

$$\frac{\partial \mu}{\partial s} = \frac{2RT}{s}[1 + ns(1-\beta) - s(1-n(1-\beta))],$$

d. h.: $$\frac{\partial \mu}{\partial s} = \frac{2RT}{s}[1 + s(2n(1-\beta) - 1)].$$

Setzen wir nun voraus, dass die Ionen zum grossen Teil hydratisiert sind, so ist β, der Dissociationsgrad dieser Ionen, sehr klein, und wir können schreiben:

$$\frac{\partial \mu}{\partial s} = \frac{2RT}{s}[1 + (2n-1)s].$$

Unsere Gleichung (α) geht demnach über in:

$$-\frac{L}{T} + \frac{2RT}{s}[1 + (2n-1)s]\frac{ds}{dT} = 0,$$

oder in: $$\frac{d\log s}{dT} = \frac{1-(2n-1)s}{2}\frac{L}{RT^2}. \qquad (3)$$

Das ist also der genaue Ausdruck — bis auf die erste Potenz von s — für die Änderung von s mit T in dem von uns vorausgesetzten einfachen Fall verdünnter gesättigten Lösungen.

5. Wir müssen nun den Wert für $L = L_0 + Q$ (siehe § 2) bestimmen.

Wenn in der Lösung brutto n g-Mol. H_2O und m g-Mol. Salz vorhanden sind, und es wird die unendlich geringe Menge dm des Salzes hinzugefügt, so ist die absorbierte Wärme für die Hydratisierung dieser dm g-Mol. offenbar:

$$-(1-\beta)\,dm\,.\,Q',$$

wenn $-Q'$ die Hydratisierungswärme für ein g-Mol. ist. Denn es sind nur $(1-\beta)\,dm$ g-Mol. zu hydratisieren.

Aber von den vorhandenen $m(1-\beta)$ Hydratmolekülen wird sich durch die Hinzufügung von den neuen dm g-Mol. der Dissociationsgrad ändern. Die dafür erforderliche Wärme ist:

$$-m\frac{\partial(1-\beta)}{\partial m}dm\,.\,Q'.$$

Pro g-Mol. des hinzugefügten Salzes ist demnach die Hydratisierungswärme:

$$Q = -\left[(1-\beta) + m\frac{\partial(1-\beta)}{\partial m}\right] Q'.$$

Hier ist $m = 2s$. Weiter ist:

$$\frac{\partial(1-\beta)}{\partial m} = -\frac{\partial\beta}{\partial m} = -\frac{\partial\beta}{\partial s}\frac{ds}{dm} = -{}^1/_2\frac{\partial\beta}{\partial s}.$$

Somit wird für die Wärme Q gefunden:

$$Q = -\left(1-\beta-s\frac{\partial\beta}{\partial s}\right) Q'.$$

Nun ist $\frac{\partial\beta}{\partial s} = n\beta(1-\beta)$ (siehe § 4), so dass wir erhalten:

$$Q = -(1-\beta)(1-ns\beta)\, Q'.$$

Die Gleichung (3) geht demnach über in:

$$\frac{d\log s}{dT} = \frac{1-(2n-1)s}{2}\,\frac{L_0-(1-\beta)(1-ns\beta)\,Q'}{RT^2}, \qquad (4)$$

wo Q', die freiwerdende Wärme bei der Hydratisierung, grösser positiv sein muss als L, um $L = L_0 + Q$ 0 und negativ machen zu können.

Der gefundene Ausdruck gibt das Stück ABC der Lösungskurve (Fig. 1) vollkommen wieder; auch kann das Auftreten des Maximums bei C vorhergesehen werden, aber zur Erklärung der Strecke CD reicht die Formel nicht aus. Es werden dabei natürlich zu viel Umstände eine Rolle spielen, welche in unserer Berechnung vernachlässigt sind: die Abweichung von den Gesetzen der verdünnten Lösungen, wenn s nicht mehr sehr klein ist; die Änderung in der Ionisation des Salzes und in der Association des Wassers; die Mischungswärme, das Auftreten von mehrern Hydraten, usw. usw. Alsdann müssen auch höhere Potenzen von s in Rechnung gezogen werden, während wir uns hier mit der ersten Potenz begnügt haben.

Wenn s mit Temperaturerniedrigung abnimmt (Strecke AB), und auch β abnimmt (bei niedrigern Temperaturen wird stets mehr Salz hydratisiert, da Q negativ ist), so nimmt $(1-\beta)(1-ns\beta)$ mit sinkender Temperatur zu, und es kann also $L_0-(1-\beta)(1-ns\beta)\,Q'$ von positiv durch 0 nach negativ übergehen.

Sobald L negativ geworden ist, nimmt s wiederum zu, statt ab, während β dauernd abnimmt. In der ersten Zeit wird noch die Abnahme von β überwiegen, so dass L stets grösser negativ wird. Aber

wenn s grösser und grösser wird, überwiegt später allmählich die Zunahme von s, so dass $(1-\beta)(1-ns\beta)$ wiederum abzunehmen anfängt, wodurch L aufs neue durch 0 (Maximum bei C) gehen kann.

Aber alsdann sollte s wiederum abnehmen, so dass $(1-\beta)(1-ns\beta)$ bei abnehmenden β grösser werden, und L nochmals negativ ausfallen würde, statt positiv. Die zweite normale Strecke ist also, wie gesagt, durch unsere angenäherte Formel nicht zu erklären[1]).

6. Zum Schluss möchten wir noch darauf hinweisen, dass die Hydratisierung entweder des Salzes oder seiner Ionen niemals imstande ist, das sogenannte Rudolphi-van't Hoffsche Verdünnungsgesetz zu erklären, wie das von einigen wohl behauptet worden ist.

a. Nehmen wir z. B. brutto auf $1-x$ g-Mol. H_2O x g-Mol. Salz (KCl), und ist α der elektrolytische Dissociationsgrad, so ist vorhanden:

$$x(1-\alpha)\ \ KCl; \qquad x\alpha\ \ K; \qquad x\alpha\ \ Cl.$$

Bei Hydratbildung des KCl, z. B. mit n H_2O, kommt an der Stelle von $x(1-\alpha)$ KCl, $x(1-\alpha)$ Hydrat. Spaltet dieses sich nun teilweise wieder in $KCl + H_2O$, und ist β der Dissociationsgrad, so haben wir also schliesslich:

$$x(1-\alpha)(1-\beta)\ \ KCl.aq; \quad x(1-\alpha)\beta\ \ KCl; \quad x\alpha\ \ K; \quad x\alpha\ \ Cl.$$

Wir denken uns x so klein, dass das Wasser, und ebenso die totale Menge, praktisch $= 1$ bleibt. Dann gilt für das Dissociationsgleichgewicht der Ionen:

$$\frac{(x\alpha)^2}{x(1-\alpha)\beta} = K,$$

oder:

$$\frac{\alpha^2}{(1-\alpha)\beta}x = K. \tag{1}$$

Für das Dissociationsgleichgewicht des Hydrats haben wir:

$$\frac{x(1-\alpha)\beta.(1)^n}{x(1-\alpha)(1-\beta)} = C,$$

oder:

$$\frac{\beta}{1-\beta} = C. \tag{2}$$

β ist somit nicht von K abhängig, und in der Gleichung (1), nämlich:

$$\frac{\alpha^2}{1-\alpha}x = K\beta,$$

---

[1]) Führt man die Werte von $1-\beta$ und β aus (2) in (4) ein, so wird der Ausdruck $(1-\beta)(1-ns\beta)$ ersetzt durch $\left(\frac{1-ns}{1-ns+K}\right)^2(1+K)$, wo K eine Funktion von T ist.

ist das zweite Glied eine Konstante. Wir bekommen also das Ostwaldsche Verdünnungsgesetz.

b. Sind die Ionen hydratisiert, z. B. resp. mit n_1 und n_2 g-Mol. H_2O so haben wir statt $x\alpha$ *K* und $x\alpha$ *Cl*, die Mengen $x\alpha$ *K.aq* und $x\alpha$ *Cl.aq*. Wir denken uns diese Hydrate wiederum teilweise dissociiert, zu einem Betrage β_1, resp. β_2. Dann ist vorhanden:

$x(1-\alpha)$ *KCl*; $x\alpha(1-\beta_1)$ *K.aq*; $x\alpha(1-\beta_2)$ *Cl.aq*;
$x\alpha\beta_1$ *K*; $x\alpha\beta_2$ *Cl*.

Für das erste Gleichgewicht haben wir:

$$\frac{(x\alpha)^2\beta_1\beta_2}{x(1-\alpha)} = K,$$

oder:
$$\frac{\alpha^2}{1-\alpha}\beta_1\beta_2 x = K. \qquad (3)$$

Für die beiden andern Gleichgewichte gilt:

$$\frac{x\alpha\beta_1 . (1)^{n_1}}{x\alpha(1-\beta_1)} = C_1; \qquad \frac{x\alpha\beta_2 . (1)^{n_2}}{x\alpha(1-\beta_2)} = C_2,$$

oder:
$$\frac{\beta_1}{1-\beta_1} = C_1; \qquad \frac{\beta_2}{1-\beta_2} = C_2. \qquad (4)$$

β_1 und β_2 sind somit wiederum abhängig von x, und wir erhalten aus (3):

$$\frac{\alpha^2}{1-\alpha}x = \frac{K}{\beta_1\beta_2},$$

wo das zweite Glied nochmals nicht von x abhängig ist. Und wiederum ist das Resultat das Ostwaldsche Verdünnungsgesetz.

c. Sind Salz und Ionen beide hydratisiert (Dissociationsgrade β, β_1 und β_2), so haben wir offenbar:

$x(1-\alpha)(1-\beta)$ *KCl.aq*; $x(1-\alpha)\beta$ *KCl*; $x\alpha(1-\beta_1)$ *K.aq*;
$x\alpha\beta_1$ *K*; $x\alpha(1-\beta_2)$ *Cl.aq*; $x\alpha\beta_2$ *Cl*,

und der Leser bemerkt sogleich, dass es zum dritten Male das Ostwaldsche Verdünnungsgesetz ist, welches aus den Gleichgewichtsbedingungen hervortreten wird.

In welcher Kombination oder Reihenfolge wir auch die verschiedenen Dissociationen in Rechnung bringen, das Resultat bleibt immer das selbige.

Das Rudolphi-van't Hoffsche Gesetz muss demnach erklärt werden, erstens aus den Abweichungen von den Gesetzen der verdünnten Lösungen, und zweitens aus der Tatsache, dass α nicht aus $\alpha = \frac{\lambda_v}{\lambda_\infty}$ bestimmbar ist, so dass der Wert von $1-\alpha$ sehr ungenau

bekannt ist. Auch wenn α aus der Gefrierpunktserniedrigung usw. bestimmt wird, dürfen niemals die van't Hoffschen Grenzgesetze zur Berechnung von α angewandt werden, sondern dieselben müssen erst für die Abweichungen von dem unendlich verdünnten Zustand korrigiert werden. Und hiermit ist von Jahn und seinen Schülern wenigstens ein Anfang gemacht worden.

Der grosse Einfluss des Faktors $1 - \alpha$ wird sogleich ersichtlich, wenn bei stark dissociierten Elektrolyten α z. B. nicht 0·95, sondern 0·90 ist. Im ersten Falle würde $1 - \alpha = 0{\cdot}05$, im zweiten Falle dagegen $= 0{\cdot}10$ sein. Ein Fehler von nur 5% im Werte von α gibt somit in diesem Falle einen Fehler von 100% in dem Werte von $1 - \alpha$, und demnach auch in dem Werte von K. Und es ist leicht ersichtlich, dass in einigen Fällen dieser Fehler noch grösser sein kann.

Bei schwachen Elektrolyten, wo α klein ist, verschwindet diese Fehlerquelle.

Hilversum, November 1905.

Referate.

70. Die Doppelcyanide des Quecksilbers von H. Grossmann und P. von der Forst (Ber. d. d. chem. Ges. **37**, 4141. 1904). Die Verff. haben festgestellt, dass für die Doppelsalze im festen Zustande folgende Formeln anzunehmen sind:

$$K_2HgCy_4,\ SrHgCy_4.5H_2O,\ BaHgCy_4.3H_2O,\ CaHg_2Cy_6.8H_2O,\ Ca_2Hg_3Cy_{10}.6H_2O,$$
$$Mg_2Hg_3Cy_{10}.5H_2O.$$

Alle mit Erdalkalimetallen gebildeten Doppelverbindungen sind stark hygroskopisch. An dem früher dargestellten Salze $NaHgCy_3$ wurde die Gefrierdepression in H_2O wie folgt gefunden:

Gramm/Liter	Depr.	Molargewicht
20·529	0·243	155
10·264	0·121	158
5·132	0·062	155

Für $NaHgCy_3$ berechnet man das Molargewicht 307·1. Das Salz würde also quantitativ als $Na' + HgCy_3'$ im Wasser enthalten sein. Die Verff. schliessen jedoch, dass im Wasser $Na_2Hg_2Cy_6$ vorhanden sei, das entweder in $2Na' + Hg_2Cy_6''$ oder in $Na_2HgCy_4 + HgCy_2$ zerfalle.

[Die zweite Annahme würde, wenn man totale Dissociation in $2Na'$ und $HgCy_4''$ annähme, auf $2HgCy_3' = HgCy_4'' + HgCy_2$ hinauskommen und den Gefrierdepressionen genügen, sie hat aber wenig Wahrscheinlichkeit für sich. Die erste würde die Depressionen 0·187, 0·094, 0·047 verlangen, wenn die Ionenspaltung quantitativ erfolgte, genügt also dem kryoskopischen Befunde nicht. Anderseits sprechen aber die Leitfähigkeitsresultate (bei 25°):

v	32	64	128	256	512	1024
Λ	87·5	90·3	95·9	98·1	102·1	107·3

gegen die Annahme eines gewöhnlichen binären Salzes $Na' + HgCy_3'$. Eine Aufklärung dürfte wohl das Studium der Überführung und der Gefrierdepression bringen vermutlich in dem Sinne, dass in der Lösung nur Na', $HgCy'$, Cy', $HgCy_3'$ und $HgCy_2$ angenommen werden müssen. Ref.] *K. Drucker.*

---

71. Reaktionen von Salzen in nichtwässerigen Lösungen von A. Naumann (Ber. d. d. chem. Ges. **37**, 4328. 1904). Verf. teilt eine grosse Zahl meist qualitativer Versuchsergebnisse mit, die sich auf Lösungen in Aceton beziehen. Es wurden speziell untersucht: $CuCl_2$, $CuCl$, $HgCl$, $CuBr_2$, $BiCl_3$, $SbCl_3$, $FeCl_3$, $CoCl_2$, $HgCl_2$, $SnCl_2$, $CdBr_2$, CdJ_2, $ZnCl_2$, $AgNO_3$. Quantitative Löslichkeitsangaben finden sich für folgende Salze (a = Gramm Aceton pro Gramm Salz, d_4^{18} = Dichte der gesättigten Lösung, $t = 18°$).

	a	d_4^{18}		a	d_4^{18}
$CuCl_2$	34·7	0·8154	$HgCl_2$	0·70	1·956
$BiCl_3$	5·59	0·9194	$SnCl_2$	1·8	1·6
$SbCl_3$	0·186	2·216	$CdBr_2$	64·5	0·8073
$FeCl_3$	1·59	1·160	CdJ_2	4	0·994
$CoCl_2$	36·4	0·825	$ZnCl_2$	2·3	1·140
$AgNO_3$	227	0·798			*K. Drucker.*

---

72. Über die spezifische Wärme im flüssigen Zustande bei niedrigen Temperaturen von J. J. van Laar (Boltzmann-Festschrift 1904, 314). Die von van der Waals selbst vorgenommene Erweiterung seiner Zustandsgleichung wird thermodynamisch mit Hinzunahme kinetischer Vorstellungen diskutiert. Die auf diese Weise erhaltenen Schlüsse prüft Verf. an vorhandenem Zahlenmaterial. Er findet bei vielen Stoffen, insbesondere bei kondensierten Gasen, dass die Schmelztemperatur unter Atmosphärendruck gleich der halben kritischen Temperatur ist, mithin (wie schon Guldberg für die Metalle hervorgehoben hat, Ref.), die Schmelzpunkte korrespondierende Temperaturen sind. Bei kompliziertern Stoffen ist die Erfüllung dieses Satzes bedeutend weniger gut; überhaupt muss man beachten, dass der in Rede stehende Quotient nur zwischen 0 und 1 liegen kann, so dass 0·45 statt 0·50 schon eine nicht unbeträchtliche Abweichung bedeutet. *K. Drucker.*

---

73. Akustische Bestimmung der Dichte von Gasen und Dämpfen von R. Wachsmuth (Boltzmann-Festschrift 1904, 923). Verf. beschreibt ein Verfahren, bei welchem die Tonhöhe einer Labialpfeife bestimmt wird, die von dem Untersuchungsobjekt erfüllt und umgeben ist. Die Messungen ergaben das Molargewicht des Gases auf 1% richtig. *K. Drucker.*

---

74. van der Waals' a in Alkohol und Äther von Edwin H. Hall (Boltzmann-Festschrift 1904, 899). Verf. berechnet a nach den Daten von Amagat aus Kompressibilität und Expansion der flüssigen Stoffe und findet für Äther fast dieselbe, für Alkohol eine wesentlich geringere Grösse als aus dem Studium der Dämpfe folgt [entsprechend dem sonstigen normalen Verhalten des Äthers und dem abnormen des Alkohols. Ref.]. *K. Drucker.*

---

75. Über eine Beziehung zwischen dem Lösungsdruck und der Ionisationswärme der Metalle von A. Korn und E. Strauss (Boltzmann-Festschrift 1904, 277). Aus der Vorstellung, dass die festen Metalle aus elektrostatisch zusammengehaltenen Atomkomplexen bestehen, die bei der Lösung nach Massgabe der Dielektrizitätskonstanten des Mediums zerfallen, und der zweiten, dass andere, nicht elektrische Attraktionskräfte des Atomkomplexes bei der Auflösung in der Ionisationswärme zur Geltung kommen, wird eine Funktion ψ abgeleitet, die den Lösungsdrucken der Metalle parallel gehen muss. Dieser Schluss wird verifiziert an der Reihe: *Mg, Zn, Cd, Fe, Tl, Co, Ni, Cu, Hg, Ag* (Ferroion, Kupriion, Merkuroion). *Pb* fällt nicht in die Reihe. *K. Drucker.*

---

76. Die Veränderung der Grösse b der Zustandsgleichung als Quasiverkleinerung des Moleküls von J. D. van der Waals (Boltzmann-Festschrift 1904, 305). Differenzen zwischen Theorie und Experiment, die im Gang der Isothermen auftreten, können entweder auf wirkliche Volumenverkleinerung der Molekeln zurückgeführt werden oder auf scheinbare, die durch Überschneidung der Abstandssphären zustande kommen. Verf. hat den ersten Fall bereits behandelt und beschäftigt sich nunmehr mit dem zweiten. Ein kurzer Auszug lässt sich, wie fast immer bei Studien dieser Art, nicht wohl geben. *K. Drucker.*

---

77. Über die Verteilung löslicher Stoffe zwischen Wasser und Amylalkohol von W. Herz und Herbert Fischer (Ber. d. d. chem. Ges. 37, 4746. 1904). Untersucht wurden Phenol, Essigsäure, Bernsteinsäure, Oxalsäure, Pikrinsäure, Ammoniak, Methylamin und Triäthylamin, endlich Jod mit und ohne Jodkaliumzusatz. Essigsäure und die Alkylamine zeigen Konstanz des Konzentrationsverhältnisses, Phenol und Ammoniak einen schwachen Gang, Bernsteinsäure einen stärkern. Bei Oxalsäure und Pikrinsäure versagt der Berthelotsche Satz, wie zu erwarten, dagegen führt die Berücksichtigung der Dissociation im Wasser zur Konstanz des Teilungskoeffizienten. *K. Drucker.*

---

78. Bestimmung der Dielektrizitätskonstante von Eis in flüssiger Luft mit schnellen Schwingungen nach Drude von U. Behn und F. Kiebitz (Boltzmann-Festschr. 1904, 610). Es ist den Verff. gelungen, das Drudesche Verfahren der Besonderheit des untersuchten Falles anzupassen. Sie finden, dass die gesuchte Zahl zwischen 1·76 und 1·88 liegen muss. Die elektromagnetische Lichttheorie verlangt 1·74—1·77 auf Grund der vorhandenen Angaben über die Lichtbrechung. Das Eis verhält sich je nach seiner Darstellung etwas verschieden; die Verff. deuten dies in Übereinstimmung mit Abegg auf Verunreinigung mit salzhaltiger Mutterlauge, die so lange störend wirkt, als sie sich oberhalb ihres kryohydratischen Punktes befindet. Reines Eis ergibt bis — 180° abwärts eine wirklich unveränderliche Dielektrizitätskonstante und absorbiert kurze elektrische Wellen nicht merklich. *K. Drucker.*

---

79. Fluidität und Leitfähigkeit einiger konzentrierter wässeriger Salzlösungen unter 0° von Willy Hechler (Drud. Ann. 15, 157. 1904). Für die Fluiditätsbestimmung diente der Heydweillersche Apparat, die Leitfähigkeit wurde in der üblichen Weise gemessen. Untersucht wurden $CaCl_2$ (30·283, 32·222, 32·533 %), $NaCl$ (22·3 %), NaJ (59·5 %), $KCNS$ (spez. Gew. 1·347) und Gemische von NH_4NO_3 mit $KCNS$. Verf. diskutiert die Darstellbarkeit der Resultate durch verschiedene Formeln und schliesst, dass die Extrapolationen dieser Formeln auf reines Wasser zu sehr verschiedenen Werten führen. Die Berechnung des von Kohlrausch bei ca. —39° vermuteten Punktes, in dem die Fluidität des Wassers gleich Null wird, lässt sich danach nicht mit der nötigen Sicherheit ausführen. Die Frage, ob die Kurven für Fluidität und Leitfähigkeit einer bestimmten Lösung zusammenfallen, ist zurzeit noch nicht entschieden. *K. Drucker.*

---

80. Über die Abhängigkeit des Verhältnisses c_p/c_v der spezifischen Wärmen des Stickstoffs vom Druck bei der Temperatur der flüssigen Luft

von Siegfried Valentiner (Drud. Ann. 15, 74. 1904). Verf. mass die Schallgeschwindigkeit eines bestimmten Tones. Der benutzte Apparat, nach dem Kundtschen Prinzip konstruiert, wird ausführlich beschrieben. Zur Temperaturbestimmung diente ein Thermoelement. Sorgfältige Berücksichtigung aller Faktoren, von denen die Messung beeinflusst werden kann, ergiebt, wenn p den Druck des Gases bedeutet, s den der Sättigung entsprechenden Druck:

$$c_v = 0{\cdot}1769 + 0{\cdot}000322\,p - \frac{0{\cdot}0346}{s}\,.\,p$$

$$c_p = 0{\cdot}2476 + 0{\cdot}000451\,p - \frac{0{\cdot}0346}{s}\,.\,p$$

$$\frac{c_p}{c_v} = 1{\cdot}3997 + 0{\cdot}07812\,\frac{p}{s}\,.$$

Die Drucke bewegen sich unterhalb zwei Atmosphären. *K. Drucker.*

---

81. Über die Existenz des Villarischen kritischen Punktes beim Nickel von K. Honda und S. Shimizu (Drud. Ann. 14, 791. 1904). Heydweiller hat den Villarischen Punkt, der am Eisen erkennbar ist, auch für Nickel gefunden. Die Verff. können diesen Befund nicht bestätigen. *K. Drucker.*

---

82. Über die Villarische Wirkung beim Nickel von Adolf Heydweiller (Drud. Ann. 15, 415. 1904). Verf. widerspricht dem von Honda und Shimizu (vorst. Referat) gezogenen Schlusse der Nichtexistenz des Villarischen Punktes bei Nickel und erblickt die Ursache des Befundes der beiden Autoren in unzweckmässiger Versuchsanordnung. *K. Drucker.*

---

83. Über den Villarischen kritischen Punkt beim Nickel von K. Honda und S. Shimizu (Drud. Ann. 15, 855. 1904). Verff. halten auf Grund neuer Experimente an ihrer Heydweiller gegenüber vertretenen Ansicht fest. *K. Drucker.*

---

84. Über die Dichte des Stickstoffs und deren Abhängigkeit vom Druck bei der Temperatur der flüssigen Luft von A. Bestelmeyer und S. Valentiner (Drud. Ann. 15, 61. 1904). Es wurde der Druck einer Gasmenge bei verschiedenen Temperaturen gemessen. Zur Temperaturbestimmung diente ein Thermoelement. Ist p der Druck, ϑ die absolute Temperatur, v das spezifische Volumen, bezogen auf das spezifische Volumen von Stickstoff bei 0° und 76 cm *Hg*, so lassen sich die Beobachtungen darstellen durch:

$$p\,.\,v = 0{\cdot}27774\,\vartheta - (0{\cdot}03202 - 0{\cdot}000253\,\vartheta)\,.\,p\,.$$

p variierte zwischen 15 und 130 cm *Hg*, ϑ zwischen 80° und 85°. *K. Drucker.*

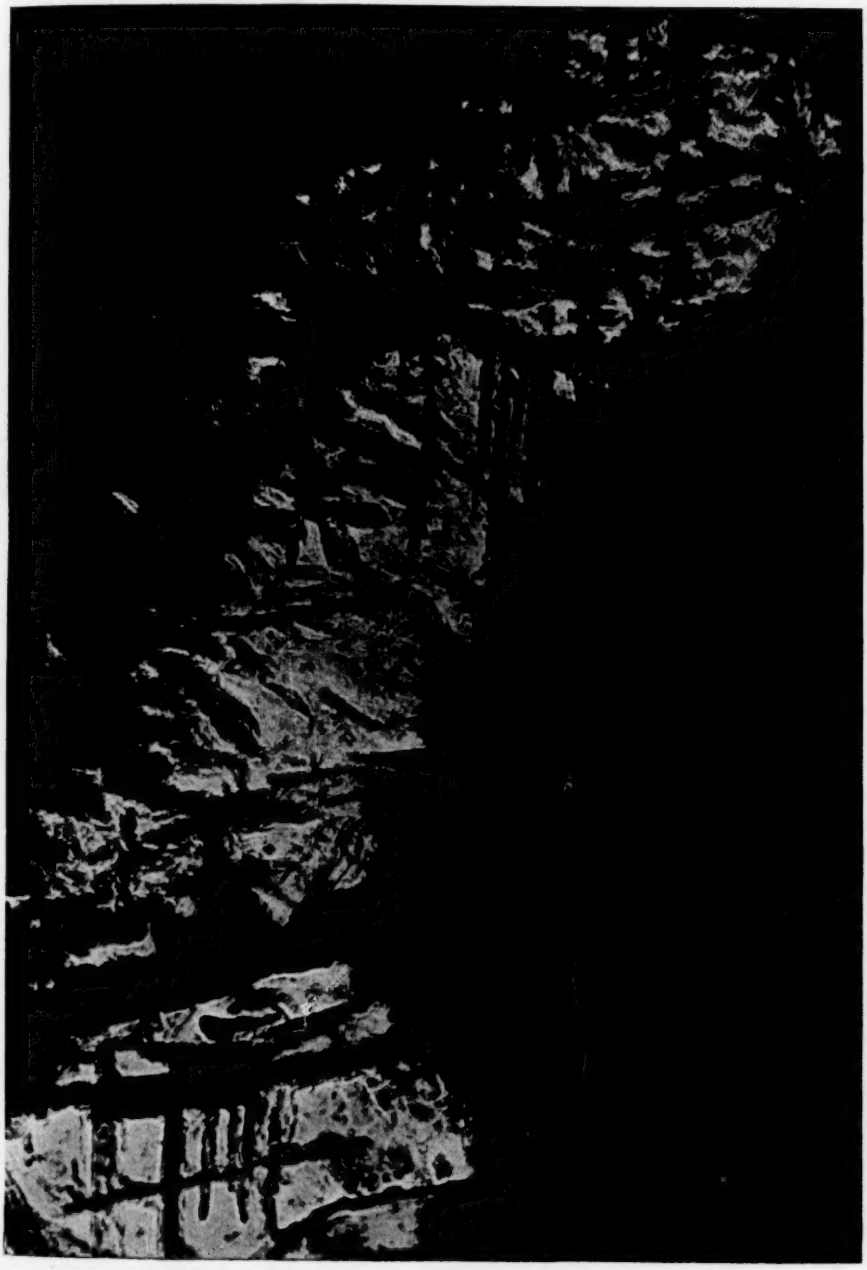
---

85. Experimentelle Bestimmung der Oberflächenspannung und des Molekulargewichts von verflüssigtem Stickstoffoxydul von Leo Grunmach (Drud. Ann. 15, 401. 1904). Vgl. Ref. 153 in Band 51, 744. *K. Drucker.*

Druck von Poeschel & Trepte in Leipzig.

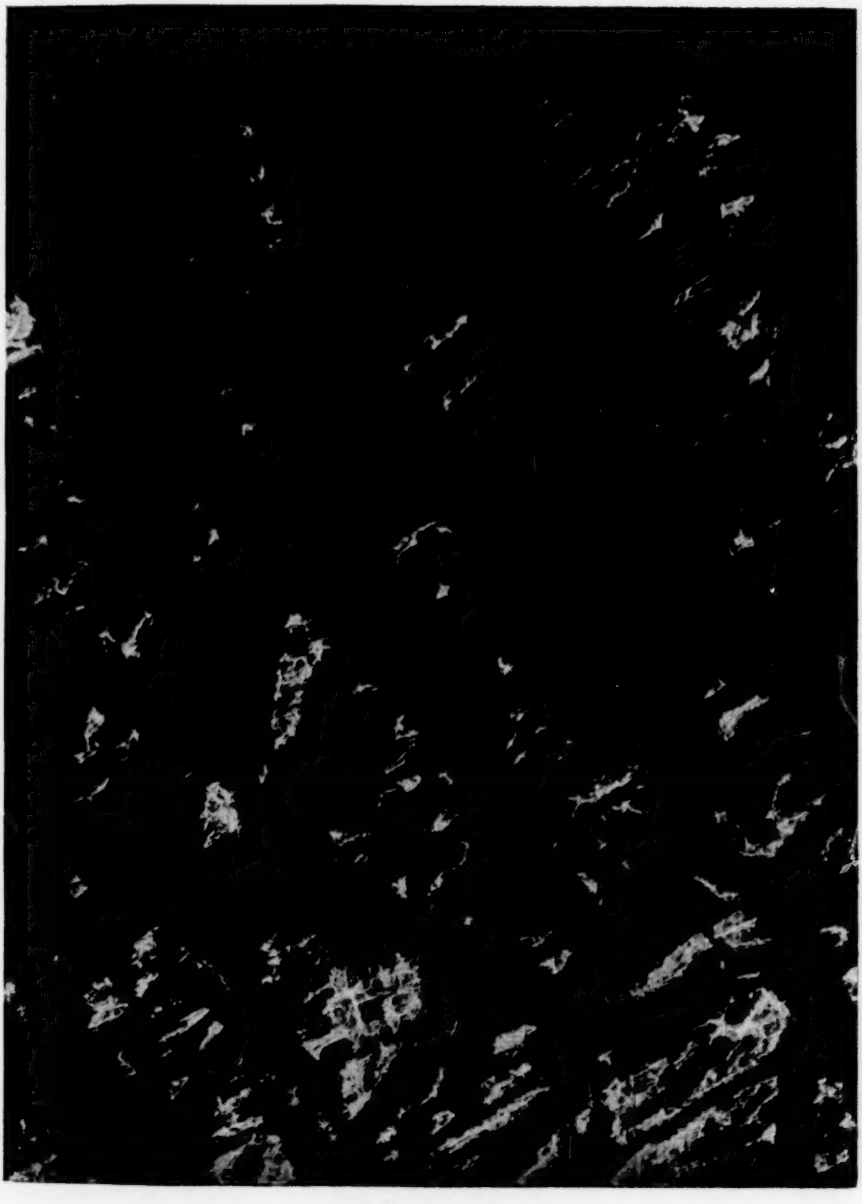
Verlag von Wilhelm Engelmann in Leipzig.

Verlag von Wilhelm Engelmann in Leipzig.

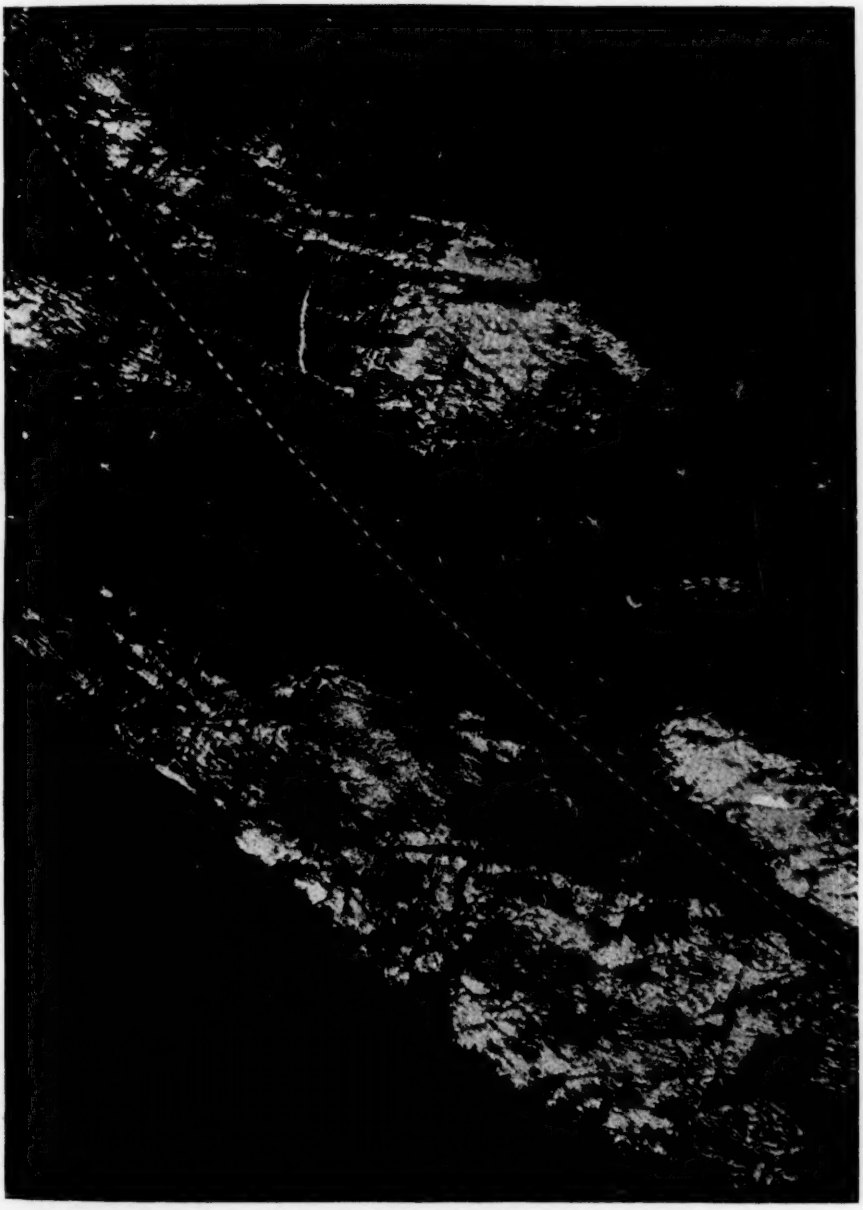


Verlag von Wilhelm Engelmann in Leipzig.

Verlag von Wilhelm Engelmann in Leipzig.



Verlag von Wilhelm Engelmann in Leipzig.



Verlag von Wilhelm Engelmann in Leipzig.

Verlag von Wilhelm Engelmann in Leipzig.

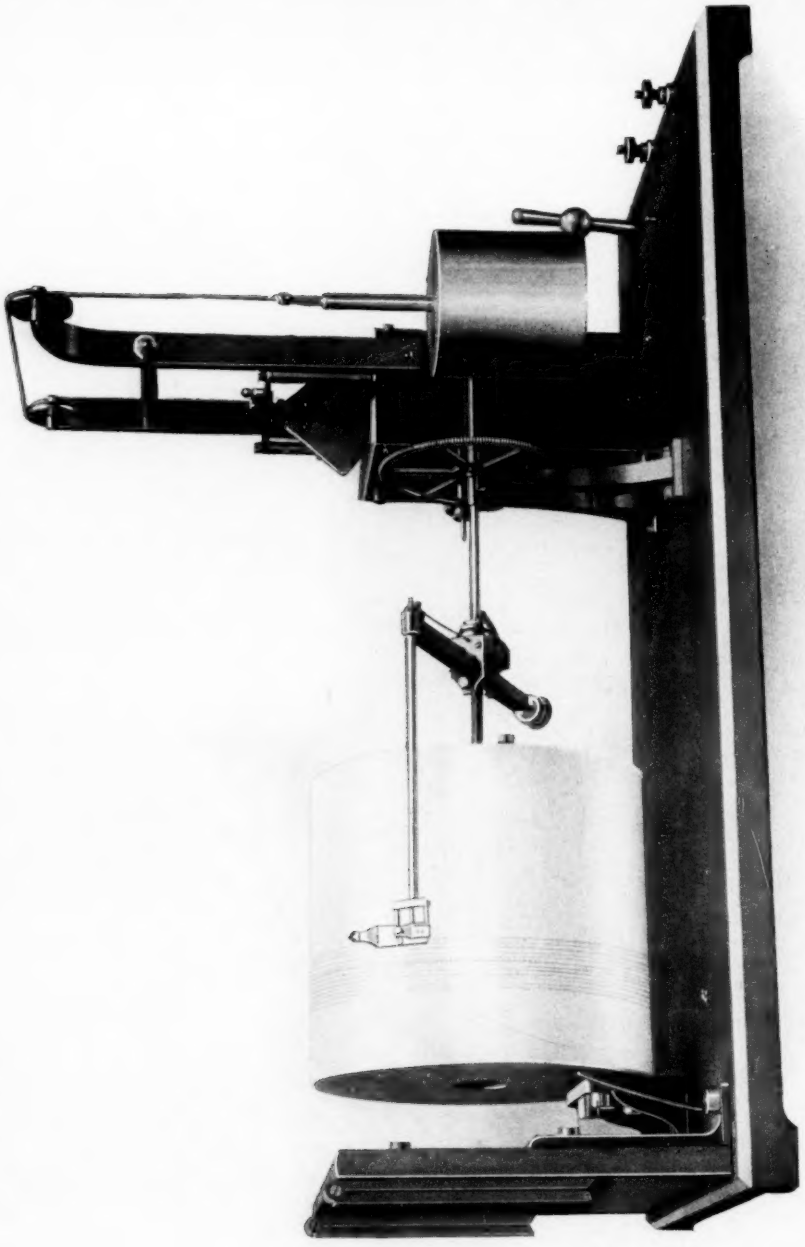


Fig. 1.

Verlag von Wilhelmann in

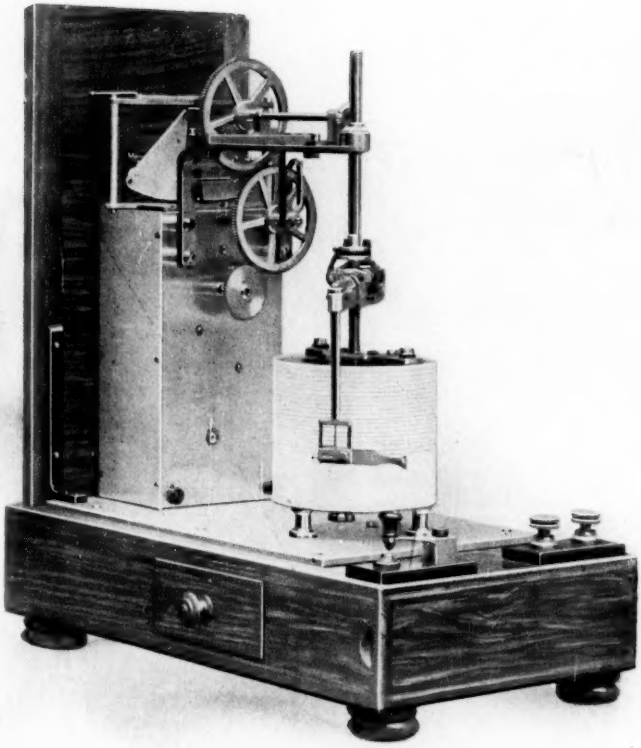
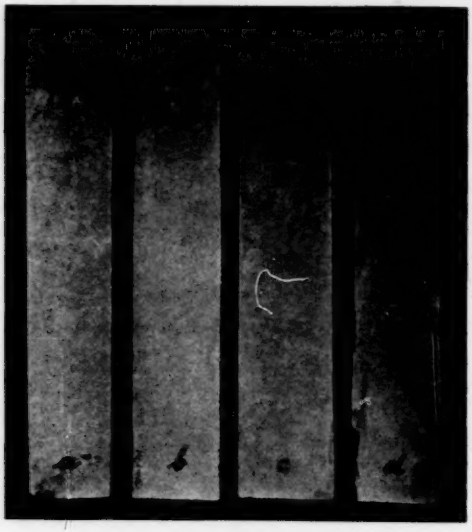
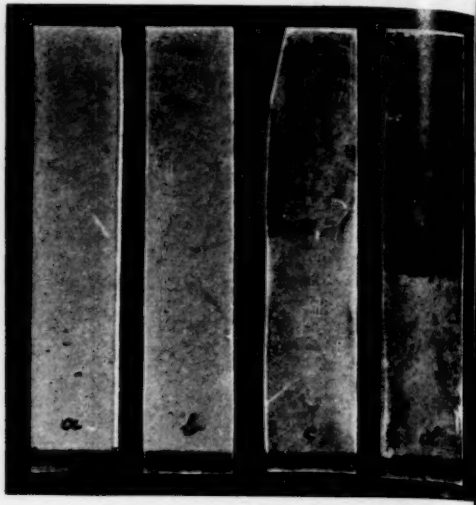


Fig. 2.

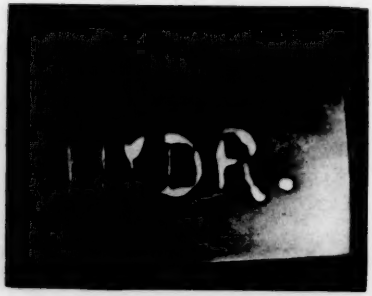
...lmann in Leipzig.



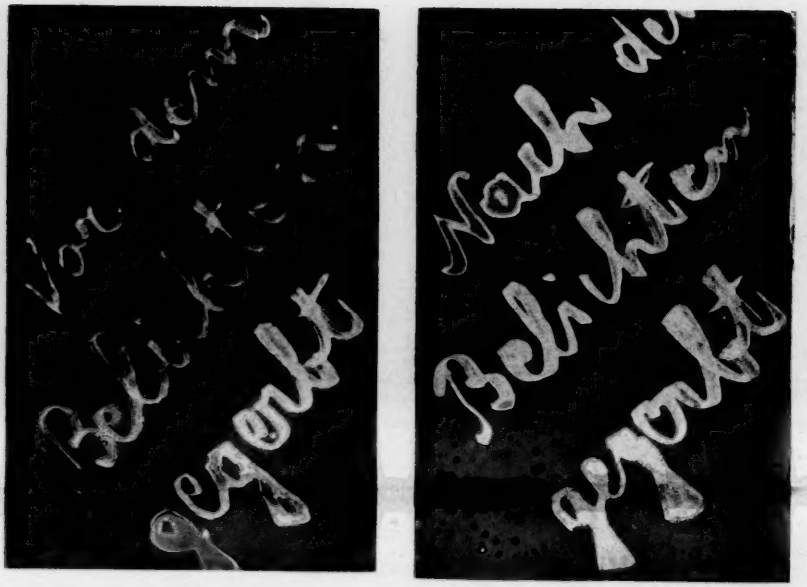
1.



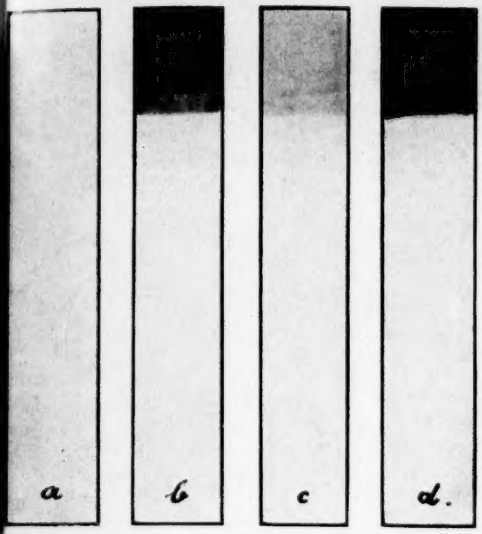
2.



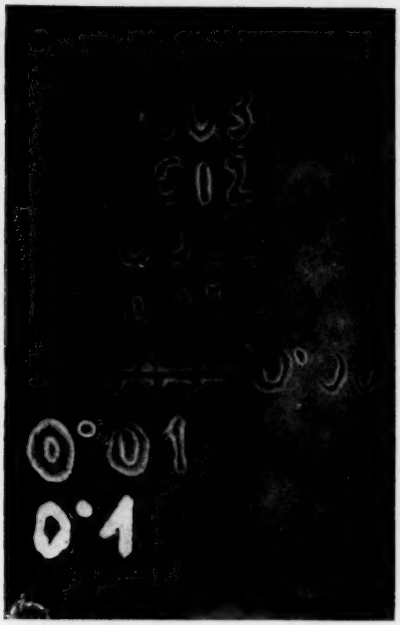
4.



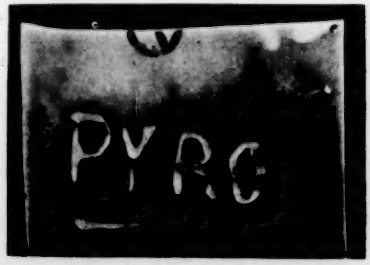
5.



3.

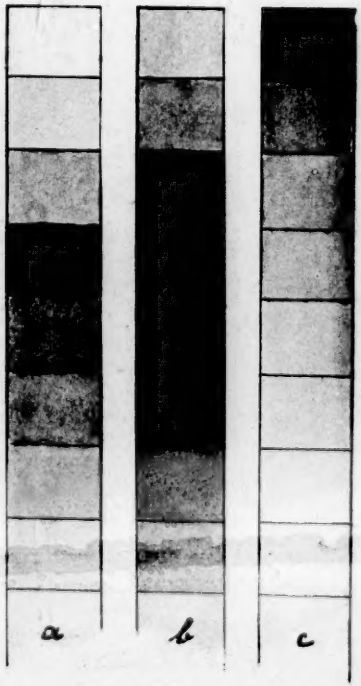


6.



8a.

8b.



7.

Wilhelmann in Leipzig.